Cours de cristallographie. — Livre I. Cristallographie géométrique. — 1958.

COURS DE CRISTALLOGRAPHIE

LIVRE I
CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE

PAR

R. GAY
Professeur à la Faculté des Sciences
de Bordeaux



PARIS
GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE
55, Quai des Grands-Augustins, 55

ERRATA

P. 11, ligne 5 :
Lire : cristal (au lieu de métal).

P. 50, ligne 25 :
Lire : égales à 1/3 de b, 1/2 de d, 1/5 de g.

P. 68, ligne 21 :
Lire : p+h q+k r+ℓ ...... p+nh q+nk r+nℓ.

P. 74, colonne 4 rang 2 :
Lire : 24 (au lieu de 48).

P. 126, ligne 13 :
Lire : (voir p. 234).

P. 193, ligne 1 :
Lire : monovalents (au lieu de bivalents).

P. 205, ligne 2 :
Lire : tétravalent (au lieu de bivalent).
ligne 14 :
Lire : $P\text{-}6_3/mmc = D_{6h}^4$

P. 208, ligne 13 :
Lire : $P\text{-}6_2 22 = D_6^4$
en note :
Lire : 4 oxygènes (au lieu de 2).

COURS DE CRISTALLOGRAPHIE par R. GAY

Livre 1 - Cristallographie géométrique.

COURS DE CRISTALLOGRAPHIE

LIVRE I

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE

COURS DE CRISTALLOGRAPHIE

LIVRE I

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE

par

R. GAY

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE
55, Quai des Grands-Augustins
PARIS - VIe

1958

INTRODUCTION

I. - HISTORIQUE

La Cristallographie, née comme les autres sciences de la nature, dans les "Cabinets de Sciences naturelles" du XVIIIe siècle, a pris un essor rapide grâce aux travaux de Bergmann (1773) en Suède, de Romé de Lisle (1772) et de René-Just Haüy (1784) en France. Au début du XIXe siècle les formes cristallines étaient définitivement classées en 7 systèmes géométriques par Mohs (1820). Cette rapide avance de la cristallographie géométrique, qui plaçait tous les minéraux connus, ou à découvrir, dans un cadre géométrique rigide, permit de donner une définition plus précise de l'espèce minérale, et contribua à l'épanouissement de la Minéralogie proprement dite. Elle donna des bases sures à la définition de l'espèce chimique, et permit l'essor de la chimie : tous les chimistes du XIXe siècle furent d'excellents cristallographes.

La théorie de la structure cristalline s'est développée plus lentement bien que les bases de l'hypothèse d'une structure tripériodique fussent établies déjà en 1801 par Haüy. L'idée d'un réseau tridimensionnel a été développée en France par Malafosse (1843) et surtout par Bravais (1848). L'étude géométrique des milieux tripériodiques est marquée par les travaux de Sohnke (1875), de Schoenflies (1888) et Fédorov (1890) : toutes les "structures" tripériodiques étaient classées géométriquement en 230 groupes de symétrie.

Ces importants travaux théoriques de cristallographes et de géomètres allaient permettre l'une des plus intéressantes découvertes du XXe siècle : La diffraction des rayons X par les cristaux (Laüe - 1912). Cette découverte donnait la possibilité d'étudier spectrographiquement les rayons X émis par un élément excité par un jet d'électrons rapides

On sait que c'est par les spectres d'émission des rayons X que l'on a pu établir une nouvelle science, l'atomistique.

Mais l'intérêt de cette découverte ne se limitait pas là : Bragg démontrait dès 1912 que l'on pouvait déterminer, à partir de la figure de diffraction d'un cristal, et la structure des cristaux et les dimensions des liaisons interatomiques : ces données de stéréochimie spatiale sont à la base de toute la chimie théorique moderne.

La connaissance de la structure des cristaux a permis d'avancer dans l'étude de la thermodynamique des cristaux, de la chimie-physique et de la physique cristalline : La connaissance de la cristallographie devient aujourd'hui indispensable aux physiciens de l'état solide, aussi bien pour l'étude des propriétés mécaniques des cristaux, que, par exemple, de leurs propriétés électriques ou magnétiques.

Dès lors la cristallographie prenait sa place, et une place de plus en plus grande, dans les laboratoires de recherches industrielles ou techniques ; cette importance se mesure dans les domaines les plus divers : dans les laboratoires métallurgiques, comme dans les recherches sur les textiles naturels ou artificiels.

De ces laboratoires, la cristallographie devait recevoir une impulsion dans un sens nouveau. Les notions anciennes d'un réseau tripériodique parfait ont dû être révisées devant l'évidence de certaines anomalies physiques des cristaux. L'étude des imperfections cristallines, spécialement celle des "dislocations" des réseaux, a pris un développement inattendu depuis une vingtaine d'années. Une nouvelle science (la "rhéologie" cristalline) a pris naissance, que les physiciens des solides ne peuvent ignorer, non plus que les chimistes qui étudient les réactivités à l'état solide.

Ce tableau rapidement esquissé, de l'histoire de la cristallographie, montre l'extraordinaire développement d'une science que le commun est porté à considérer comme une science mineure : cette science a largement débordé les "cabinets" des collectionneurs de minéraux, pour envahir toutes les branches de la connaissance scientifique et des techniques actuelles.

L'étudiant trouvera dans ce livre, non seulement une initiation à la cristallographie classique et moderne, mais il acquerra par cette étude un sens particulier, le sens géométrique du cristallographe, par lequel l'esprit s'habitue à considérer les phénomènes les plus compliqués sous l'angle d'un modèle géométrique plus simple. Cet esprit de géométrie peut alors être appliqué à des études qui ne touchent que de très loin l'état solide : aux problèmes complexes de la biochimie par exemple.

II. - DÉFINITION DE L'ÉTAT SOLIDE

L'état solide se distingue des états fluides (vapeur, liquide) par sa rigidité (il a une forme propre) et son élasticité (il transmet les vibrations sonores transversales). Le diagramme des trois états, montre qu'il n'est stable que dans un certain domaine de températures, pressions, volumes (fig.1). A pression constante, il devient fluide (vaporisation, fusion) à une température bien déterminée, avec absorption de chaleur (chaleur latente positive).

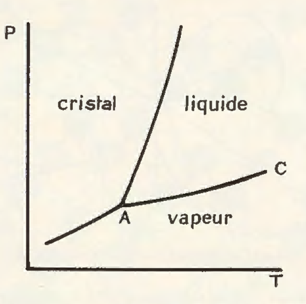


Fig. 1

Ces caractères généraux ne constituent pas des critères suffisants. Il existe des cristaux mous, de très faible rigidité (paraffines légères par exemple) ; d'autres ont une fusion pâteuse, progressive (pas de fusion déterminée) et cette transformation ne s'accompagne pas d'une absorption de chaleur mesurable : exemple, fusion pâteuse du quartz.

Par contre,les verres, certains plastiques, voire certaines gelées colloidales ont une rigidité et une élasticité comparables à celles d'un cristal, mais il perdent cette propriété progressivement : il y a transformation continue plutôt que changement de phase.

L'état solide véritable, la phase solide proprement dite, est l'état cristallin.Le cristal se distingue des "faux" états solides (verres, plastiques, gels) par l'anisotropie de certaines de ces propriétés.

L'anisotropie d'une propriété est dite continue, si, l'intensité de cette propriété dans une direction donnée pouvant être représentée par un vecteur d'origine fixe, l'extrémité de ce vecteur engendre une surface continue fermée ; c'est l'indicatrice de la propriété ;

Ex. : ellipsoïde des indices de réfraction
ellipsoïde de conduction thermiques électriques
surface piezo-électrique, etc... (fig.2)

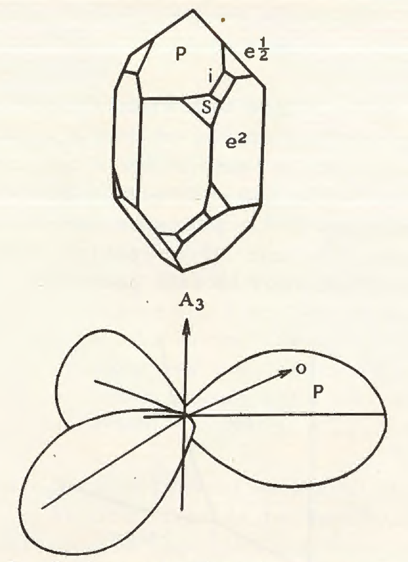


Fig.2.- Surface piézoélectrique du quartz

Cependant les cristaux cubiques sont isotropes (ellipsoïde=sphère) pour la lumière, la chaleur, l'électricité, alors que tout verre, plastique ou gel, soumis à une déformation, devient anisotrope.

L'anisotropie discontinue semble plus caractéristique de l'état cristallin. Le vecteur, d'origine fixe, qui représente la propriété, varie brusquement avec la direction ou même ne possède de valeurs discrètes qu'en certaines directions.

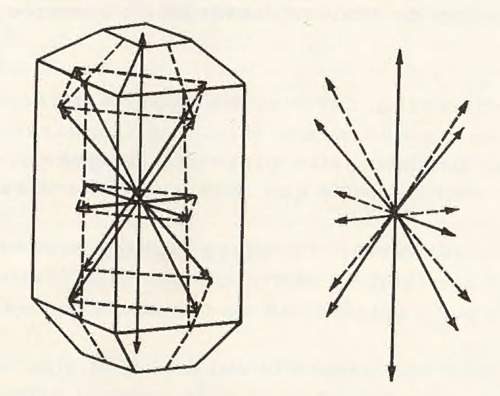


Fig.3.- Vecteur "Vitesse de croissance" des faces (Cristal de Vésuvianite)

Ex. : - vitesse de croissance des faces (d'où la forme polyédrique des cristaux) (fig.3)
- cohésion des plans cristallins (d'où les plans de clivage ou de glissement).

Ici encore l'anisotropie discontinue ne constitue pas un critère suffisant ; beaucoup de cristaux se cassent, mais ne se clivent pas (le quartz par exemple) ; pour certains autres on n'a jamais observé de formes cristallines polyédriques (métaux obtenus par fusion).

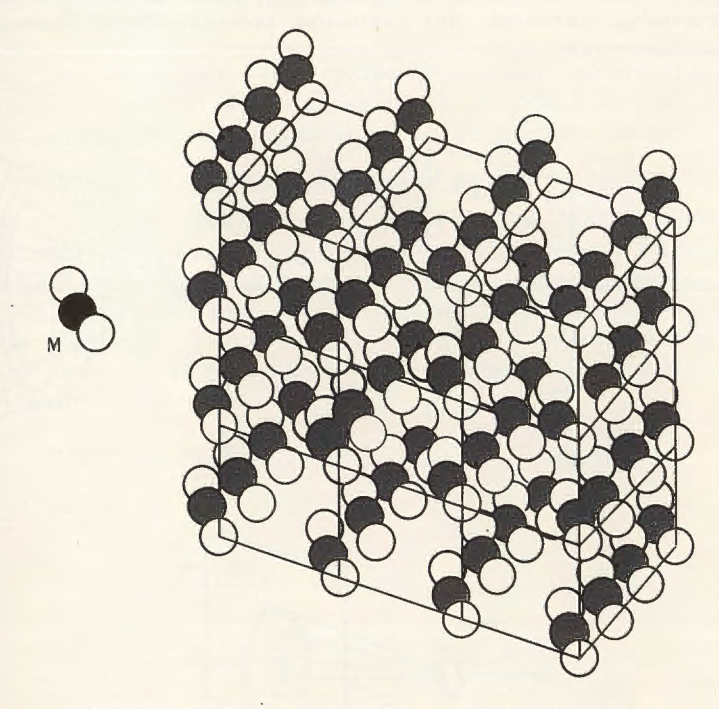


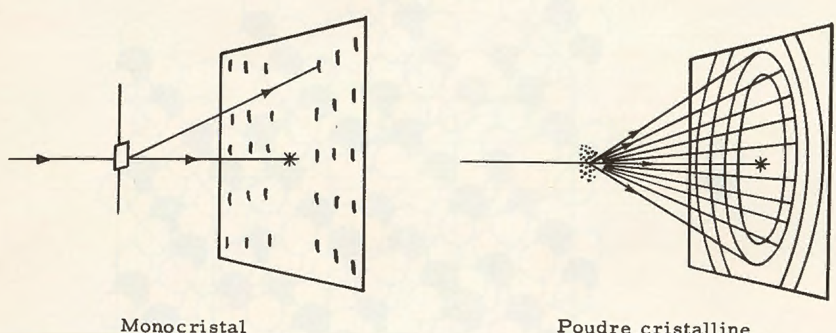
Fig.4.- Structure tripériodique et motif atomique M

Le critère de l'état cristallin est le suivant :

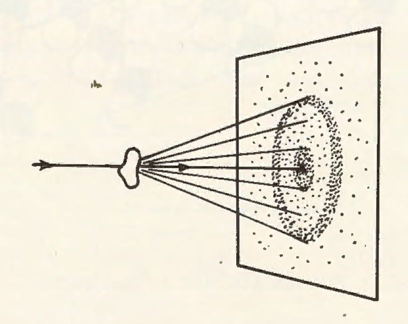
C'est un milieu essentiellement ordonné (fig.4) : les atomes y sont rangés suivant une figure, le motif atomique M, qui se répète indéfiniment et périodiquement dans les trois directions de l'espace, suivant le canevas d'un réseau tripériodique (réseau de translations du motif atomique). Les périodes de réseaux cristallins sont de quelques Ångströms (10^{-8} cm).

Une conséquence de cet "ordre cristallin" est que les cristaux diffractent les rayons X, comme ils diffractent les rayons particulaires (rayons électroniques et neutroniques) dont la longueur d'onde équivalente est également de l'ordre de l'Ångström, tandis que les corps "amorphes" (vapeurs, liquides, plastiques, gels) qui ont une structure désordonnée (ou pas de structure du tout) diffusent les rayons X (fig.5) :

- Placé sur un pinceau de rayons X, un petit cristal donne des rayons diffractés suivant des directions bien déterminées, formant des taches de diffraction sur une plaque photographique (réflexions de Bragg) ; une poudre cristalline (grains de l'ordre du micron) donne des rayons diffractés suivant des angles bien déterminés, formant des anneaux concentriques (anneaux de Debye-Scherrer).



Monocristal Poudre cristalline



Corps amorphe

Fig. 5

Au contraire un corps amorphe diffuse dans toutes les directions et les rayons diffusés forment des halos estompés sur la plaque photographique.

Cet ordre cristallin théoriquement parfait, peut s'altérer de deux façons différentes.

1) - par l'apparition de "dislocations", irrégularités de réseau de plus en plus nombreuses;

2) - par le morcellement du cristal en grains de plus en plus fins.

Par la multiplication des dislocations, on passe insensiblement à l'état vitreux ou plastique (quand les domaines de dislocations sont plus étendus que les domaines ordonnés).

Par le morcellement du cristal, on parvient peu à peu à l'état "colloïdal" de dispersion fine et, à l'extrême, à l'état de dispersion moléculaire.

Dans les deux cas, les rayons X donnent des diagrammes de diffraction intermédiaires entre celui d'un vrai cristal ou d'une poudre vraiment cristalline, et celui d'un corps typiquement amorphe.

On définira ainsi le <u>degré de cristallinité</u> de la substance.

Il y a donc des solides vrais ou cristaux, dont la structure est parfaitement ordonnée suivant le schéma d'un réseau tripériodique, et des solides amorphes dont la structure est parfaitement désordonnée. Mais entre ces termes extrêmes, il existe tous les cas intermédiaires possibles : soit parce que l'ordre se détruit à la fois dans toutes les directions, soit même parce qu'il ne se conserve que dans deux ou une seule direction.

PREMIÈRE PARTIE

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE

CHAPITRE PREMIER

LOIS FONDAMENTALES

A. - DÉFINITION DE LA FORME CRISTALLINE

PREMIÈRE LOI : LOI DE CONSTANCE DES DIÈDRES

(Romé de Lisle - 1772). (encore appelées loi de Sténo, du nom italianisé du danois Niels Stensen, qui la formula pour la première fois au sujet du quartz - 1669).

Quelles que soient les dimensions relatives de deux faces déterminées d'un même métal, elles font entre elles toujours le même angle dièdre.

Une "forme cristalline" est définie par les angles dièdres de ses faces et non par sa forme extérieure. Suivant les développements de ses diverses faces une même forme cristalline peut se présenter sous plusieurs faciès (faciès allongés, aplatis, etc...) (fig.6).

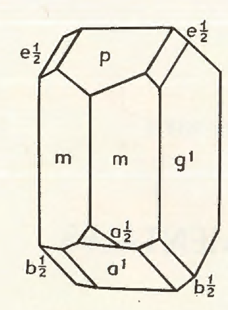
angles dièdres de l'orthose :

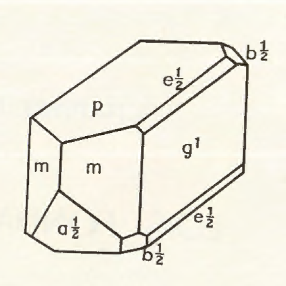
$\widehat{m\,m}$	= 118°48'
$\widehat{m\,p}$	= 112°16'
$\widehat{m}\,g_1$	= 120°36'
$p\,a_1$	= 129°40'
$p\,l_{1/2}$	= 135°40'
$p\,g_1$	= 90° 0'
$e_{1/2}\,g_1$	= 134°57'
$e_{1/2}\,m$	= 128°53'

L'outil du cristallographe est le goniomètre.

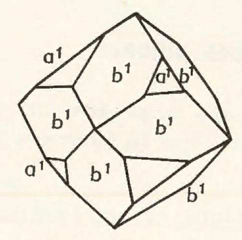
Ce fut d'abord le "goniomètre d'application" de Carangeot (1770), qui servit à Romé de Lisle (précision ± 1°).

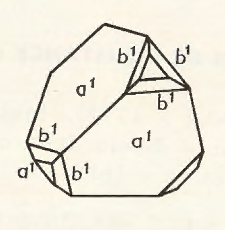
Puis le "goniomètre optique" de Wollaston (précision ± 05') (fig.7), à partir de 1809. Aujourd'hui on se sert du "goniomètre théodolite", à deux cercles, de Goldschmidt (1892).





Cristaux d'orthose une forme, deux faciès





Cristaux de blende
une forme, deux faciès
Fig.6

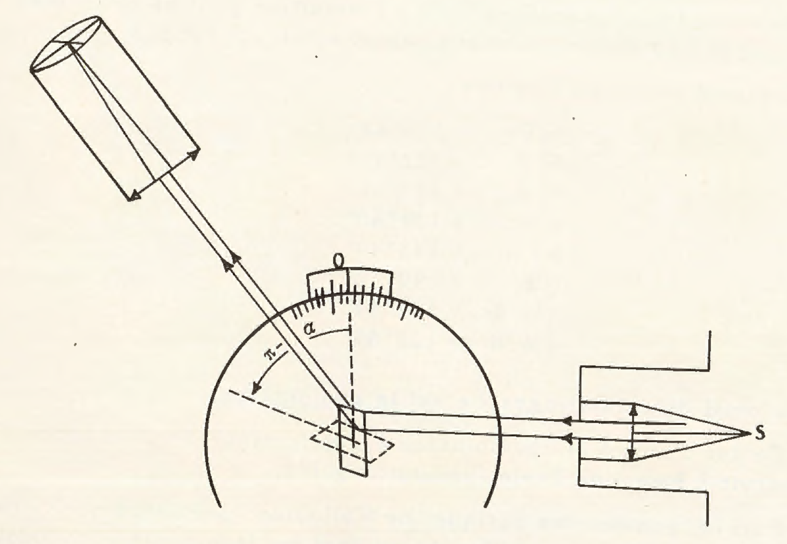


Fig.7. - Mesure de l'angle dièdre α
principe du goniomètre

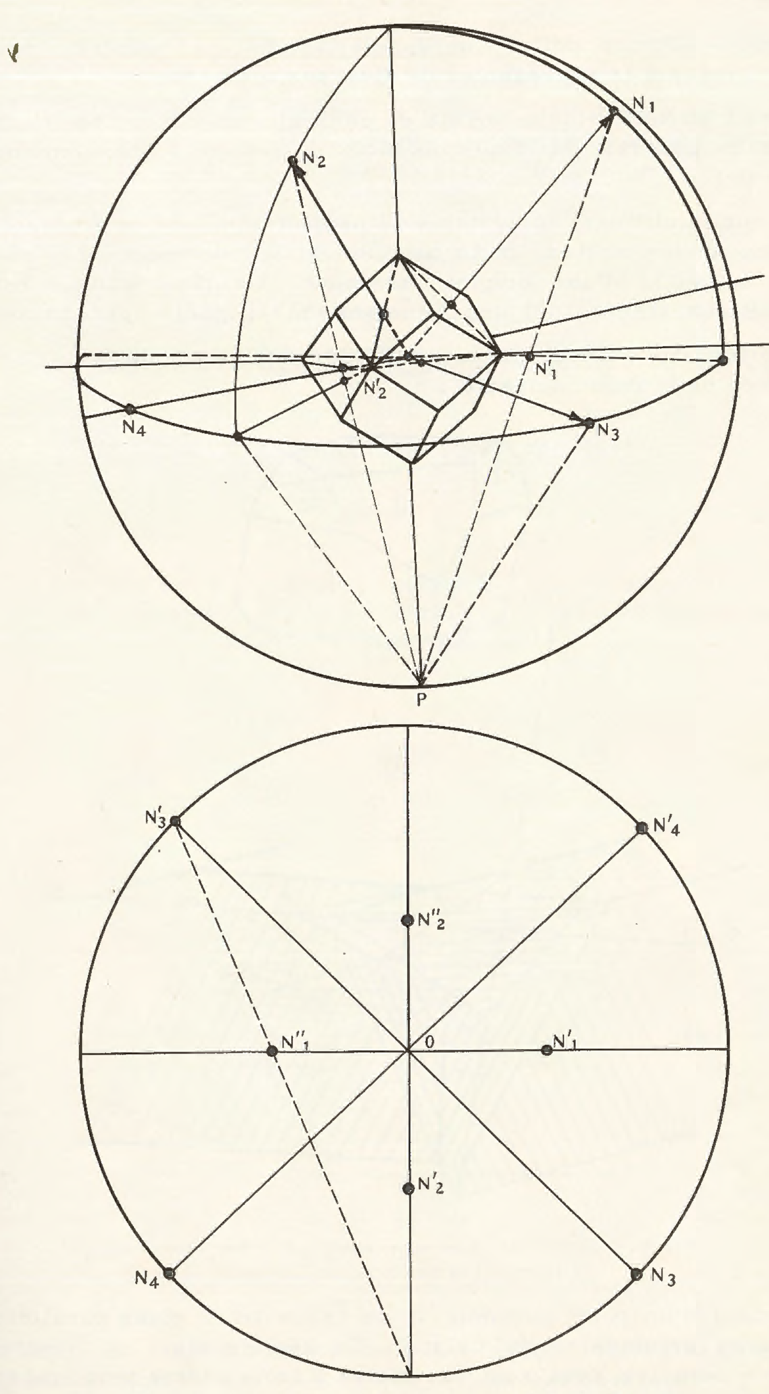


Fig.8.- Principe de la projection stéréographique

Lorsque l'on a défini une forme cristalline, par ses valeurs d'angles, on peut la représenter de diverses manières :

a) soit en utilisant sa forme et en réalisant un modèle régulier (en bois en général) où toutes les faces équivalentes ont même développement ;

b) soit en utilisant un système de projections, où l'on figure, non les plans et les arêtes, mais uniquement les normales aux plans, menées à partir d'une origine commune. La plus utilisée est la représentation stéréographique (Neumann 1823) (fig. 8) - Voir annexe 1 ;

c) enfin si l'on veut préparer l'étude analytique de cette forme, on procède de la façon suivante :

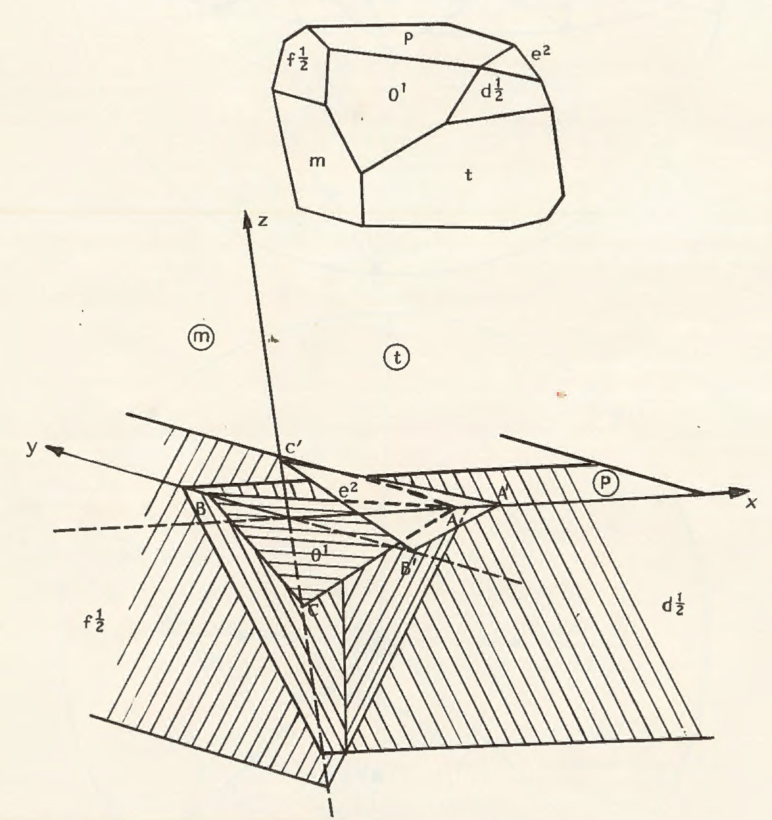


Fig.9.- Un cristal et la représentation schématique de la forme (Loi de Romé de Lisle)

Partant d'un point commun 0, on trace trois plans parallèles à trois faces principales du cristal. On réalise ainsi un trièdre de référence dont les axes sont parallèles à trois arêtes principales du cristal et dont les dièdres sont ceux de la forme cristalline (fig.9).

Les autres faces du cristal sont reportées sur ce trièdre et sont représentées par un plan parallèle, ne passant pas par le point 0, mais placé à une distance quelconque de 0. Dans cette figure à 3 dimensions seules les mesures des dièdres sont conservées. Une face sera définie par le rapport des longueurs interceptées sur les axes :

$$\frac{0A}{0B} \quad \frac{0B}{0C} \quad \frac{0C}{0A}$$

B. - DÉFINITION GÉOMÉTRIQUE DE L'ESPÈCE CRISTALLINE

DEUXIÈME LOI : LOI DES CARACTÉRISTIQUES ENTIÈRES

R.J. Hauÿ (1781). Loi énoncée également par Bergmann, de l'Université d'Upsal - 1773.

Les collections minérales montrent que certaines espèces présentent une grande diversité de "formes cristallines". On connait par exemple plus de 150 formes cristallines pour le calcite.

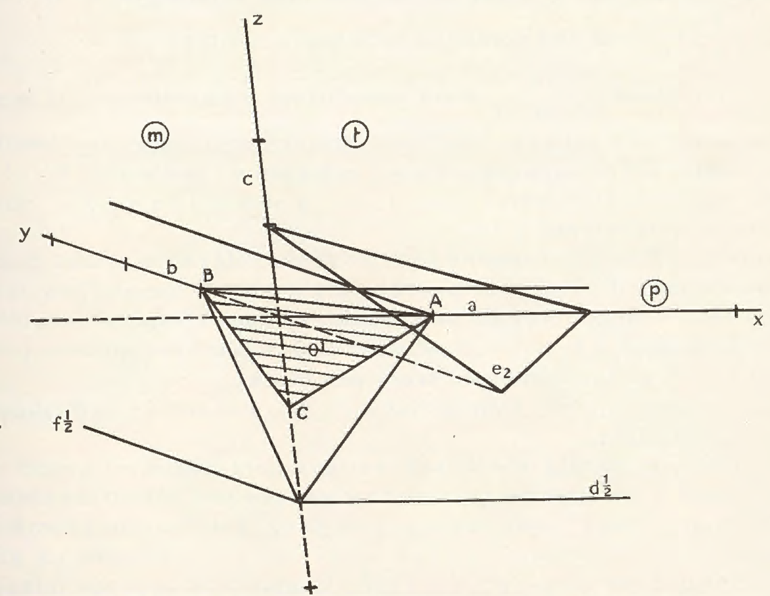


Fig.10.- Représentation schématique du cristal de la Fig.9 (Loi d'Haüy)

Mais, quelque soit la diversité des formes cristallines, les faces que l'on rencontre sur un minéral ne sont pas quelconques : il y en a un nombre limité, toutes d'orientations déterminées.

Prenons la trièdre de référence défini sur la figure 9. Considérons une quatrième face "origine" A.B.C. (On la choisira parmi les plus développées et les plus fréquentes). Posons 0A = a 0B = b 0C = c. a, b et c, ne sont pas déterminés, mais les rapports $\frac{a}{b}$, $\frac{b}{c}$, $\frac{c}{a}$ le sont parfaitement (fig. 10).

Toutes les faces que l'on rencontre dans les divers échantillons sont reportées sur ce trièdre (à des distances quelconques de l'origine). Elles coupent les trois axes en des points tels A' B' C'.

On peut définir l'orientation d'une face par les rapports $\frac{0A'}{0B'}$, $\frac{0B'}{0C'}$, $\frac{0C'}{0A'}$; et pour la définir par rapport à la face-unité, on écrira :

$$\left.\begin{aligned} \frac{0A'}{0B'} &= \frac{\ell}{m}\,\frac{0A}{0B} = \frac{\ell}{m}\,\frac{a}{b} \\ \frac{0B'}{0C'} &= \frac{m}{n}\,\frac{0B}{0C} = \frac{m}{n}\,\frac{b}{c} \\ \frac{0C'}{0A'} &= \frac{n}{\ell}\,\frac{0C}{0A} = \frac{n}{\ell}\,\frac{c}{a} \end{aligned}\right\} \text{ en abrégé : } 0A' : 0B' : 0C' = \ell a : mb : nc$$

Haüy a démontré que, quelque soit la face cristalline A' B' C', les rapports $\frac{\ell}{m}$, $\frac{m}{n}$ sont des nombres rationnels simples :

Les fractions $\frac{\ell}{m}$, $\frac{m}{n}$, $\frac{n}{\ell}$ étant simplifiées au maximum, il faut que ℓ, m, n soient des entiers, petits, premiers entre eux (ou identiques) on les appelle alors caractéristiques entières de la face A' B' C' : les valeurs les plus fréquentes pour ℓ, m, n sont ± 1, ± 2, ± 3, elles ne dépassent que rarement ± 10.

Ainsi, si l'on a déterminé le trièdre de référence (plans p, m, t) et la face-unité 0^1, on peut prévoir à l'avance, toutes "les formes cristallines" susceptibles de se rencontrer dans l'espèce considérée. Il suffit de donner à ℓ, m, n, les valeurs des nombres entiers positifs et négatifs, et de les combiner trois par trois.

Le trièdre p, m, t et la face 0^1 définissent géométriquement l'espèce cristalline.

L'espèce minérale n'est pas entièrement définie, quand on a défini l'espèce cristalline ; il lui faut encore une définition chimique (composition). Mais, dans beaucoup de cas, la définition géométrique est suffisante : à chaque espèce minérale, correspond un groupe caractéristique de faces p, m, t, 0^1. Quand deux espèces minérales correspondent à la même définition géométrique, on a un cas d'isophormisme.

Ceci n'est pas valable pour les espèces du système cubique, pour lesquelles toujours, $\widehat{pm} = \widehat{mt} = \widehat{tp} = 90°$ et a = b = c, quelque soit la composition.

Choix des faces principales p, m, t, o^1

Les caractéristiques entières ℓ, m, n, d'une face déterminée, dépendent évidemment du choix des faces primitives. Il existe un système p, m, t, 0^1, pour lequel les caractéristiques entières de toutes les autres faces sont les plus simples.

On constate que ce système est toujours défini par les "faces principales" de l'espèce (celles qui sont les plus fréquentes et les plus développées) ou par un plan de clivage.

REMARQUE : Il existe un certain parallélisme entre les lois fondamentales de la cristallographie et celle de la chimie.

A la loi de Romé de Lisle (1772) correspond la loi de Proust (1801) des proportions définies, à la loi d'Haüy (1781) correspond la loi de Dalton (1808) ou des proportions multiples.

CHAPITRE II

PREMIÈRE THÉORIE DE LA STRUCTURE PÉRIODIQUE DES CRISTAUX (HAUY, 1801)

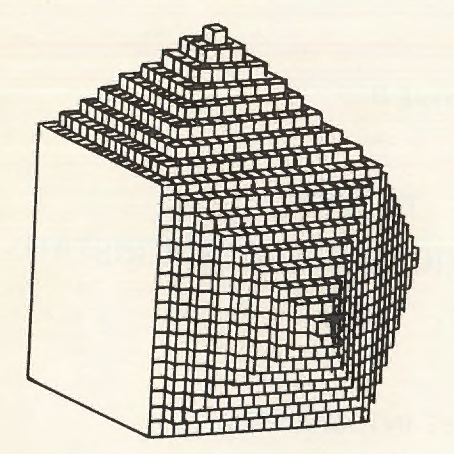
A. - MOLÉCULES INTÉGRANTES

De même que la loi de Dalton devait conduire les chimistes à la théorie atomique de la constitution de la matière, de même la loi d'Haüy devait conduire à la théorie réticulaire.

Haüy est parti du fait d'observation suivant : quelque soit la forme cristalline de la calcite, elle se clive toujours au marteau suivant trois plans de clivage qui font entre eux des angles dièdres de 105°5'. Ainsi la calcite se morcelle en petits parallélépipèdes dont les arêtes font entre elles des angles de 101°55'. Cette "forme de clivage" idéalisée (toutes les faces supposées également développées) est un rhomboèdre : on parle du clivage rhomboédrique de la calcite. Ces rhomboèdres de clivage se brisent eux mêmes en rhomboèdres plus petits, et ceci jusqu'à l'extrème limite du pouvoir séparateur du microscope. Haüy émit l'hypothèse que l'on ne pouvait morceller indéfiniment les rhomboèdres en rhomboèdres toujours plus petits, qu'il y avait une limite à ce fractionnement. Ce rhomboèdre élémentaire (on sait aujourd'hui que ses dimensions sont de l'ordre de 10^{-8} cm), qui ne peut être brisé sans être "analysé" (décomposé), c'est la "molécule cristallographique", ou, comme disait Haüy, la molécule intégrante. Nous disons aujourd'hui la maille cristalline. Ainsi, tout cristal de calcite est formé de molécules intégrantes rhomboédriques, soudées les unes aux autres, de façon qu'il n'y ait entre elles aucun vide. L'arrangement des rhomboèdres est donc du type représenté par la figure 11.

Dans un tel arrangement, chaque rhomboèdre s'obtient à partir d'un autre par une translation, parallèle à l'une de ces trois arêtes, et dont la valeur est un nombre entier de la valeur de ces arêtes (on passe d'un rhomboèdre à l'autre par une translation : $h\,a + k\,b + \ell\,c$ (h, k, ℓ nombres entiers).

C'est la définition même d'une structure tripériodique ; le "motif" de cette structure périodique est le petit parallélépipède de la molécule intégrante (fig. 12).



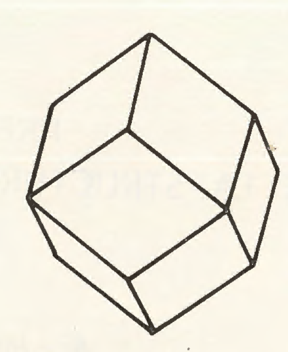
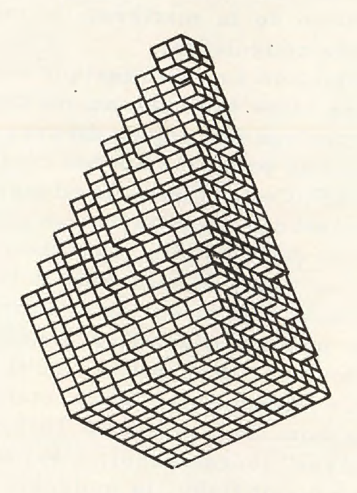


Fig. 11 a



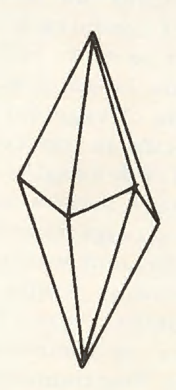


Fig. 11 b

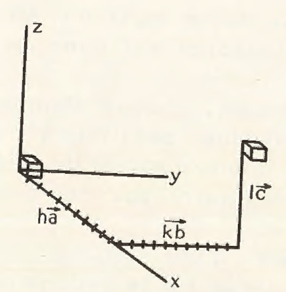


Fig. 12

On admettra comme trièdre de référence de la calcite les trois plans de clivage, et comme longueurs unitaires 0A, 0B, 0C sur les trois axes, trois longueurs égales :

$$|a| = |b| = |c|$$

(ce choix de trois longueurs égales, correspond, comme nous le verrons, à la définition géométrique du rhomboèdre).

B. - LOIS DE DÉCROISSEMENT

La structure tripériodique des cristaux permet de représenter par un modèle simple la loi des troncatures rationnelles.

La croissance d'un cristal résulte vraisemblablement du dépôt de couches successives de "molécules" rhomboédriques. Pour comprendre que la forme cristalline ne reproduise pas toujours celle du rhomboèdre élémentaire, Haüy admet que la superposition de couches successives obéit à des lois de décroissement géométrique (fig. 13).

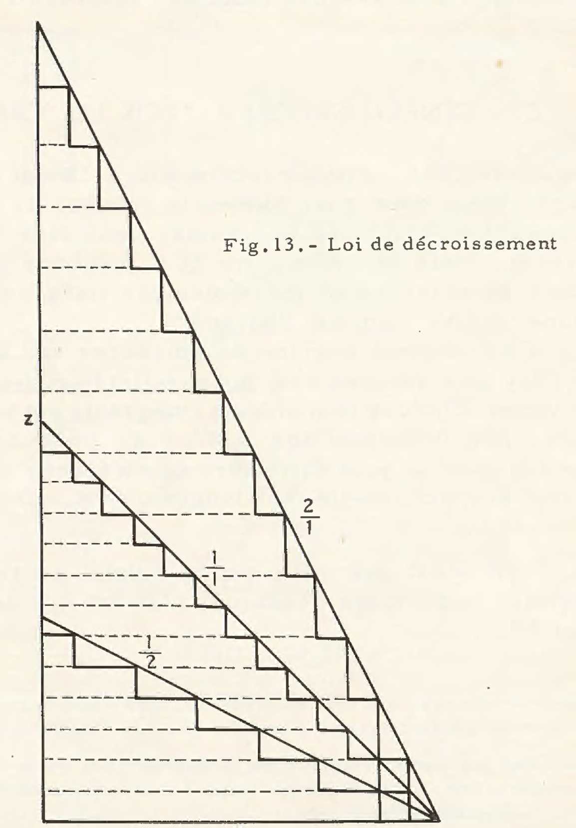


Fig. 13. - Loi de décroissement

Par exemple si chaque couche parallèle a xy possède une molécule de moins dans le sens de x et une de moins dans le sens de y que la couche précédente, on obtient la face unitaire définie par la valeur de ses caractéristiques :

$$\ell = m = n = 1$$

Si chaque couche possède une molécule de moins dans le sens des x et deux de moins dans le sens des y, on obtient :

$$\ell = 1,\ m = 2,\ n = 1 \quad \text{etc...}$$

La loi de décroissements géométriques traduit donc, sur un modèle structural tripériodique simple, la loi expérimentale d'Haüy.

REMARQUE : Le schéma montre des faces en gradins ; en réalité ces gradins étant de l'ordre de grandeur de l'Angström, ne peuvent pas être mis en évidence par des procédés optiques, c'est-à-dire avec des radiations dont la longueur d'onde est 1 000 fois plus grande. Le microscope électronique serait capable théoriquement de les rendre apparentes, mais son pouvoir séparateur est encore insuffisant à l'heure actuelle*, et le procédé usuel de l'ombrage risque de masquer les gradins.

C. - GÉNÉRALISATION A TOUS LES CRISTAUX

Puisque tous les cristaux obéissent à la loi des troncatures rationnelles, c'est donc que, comme la calcite, ils ont une structure tripériodique. La "molécule intégrante" peut être définie comme un petit polyèdre. Mais pas n'importe quel polyèdre : puisqu'il ne doit pas y avoir de vides entre les molécules intégrantes, ce polyèdre doit, comme on dit, "remplir l'espace".

Il n'y a qu'un petit nombre de polyèdres qui jouissent de cette propriété ; les plus simples sont les parallélépipèdes. (Fig. 14)

Haüy admet donc que la molécule intégrante est toujours un parallélépipède : par définition les arêtes de ce parallélépipède sont parallèles aux axes x, y, z du trièdre de référence et leurs longueurs a, b, c, sont proportionnelles aux longueurs 0A, 0B, 0C, qui définissent la face-unité.

REMARQUE : Il n'est pas utile que le cristal ait trois directions de clivage parallélépipédiques : beaucoup n'en ont que deux, une seule ou pas du tout **.

* Dans certains cas, on a mis en évidence l'existence de gradins de croissance, mais ils équivalent généralement à plusieurs gradins élémentaires.

** (Un cas est curieux : celui de la Blende, qui en a douze, définissant un dodécaèdre rhomboïdal. Il se trouve que le dodécaèdre rhomboïdal est l'un des rares polyèdres qui remplissent l'espace).

D. - LOIS DE RÉPÉTITION DES FACES

Symétries cristallines et principe de Curie

La "forme cristalline" est un polyèdre cristallin symétrique (forme idéalisée) c'est-à-dire qui possède des faces homologues également développées et identiquement disposées par rapport à leurs voisines.

On appelle symétrie cristalline toute opération géométrique, permettant de passer d'une face homologue à une autre; élément de symétrie tout élément géométrique (axe, plan) permettant cette opération.

Toute forme cristalline doit être analysée suivant sa symétrie.

La "molécule intégrante" parallélépipédique a aussi une symétrie. Dans beaucoup de cas (formes holoédriques), la forme cristalline et la "molécule intégrante" ont les mêmes éléments de symétrie.

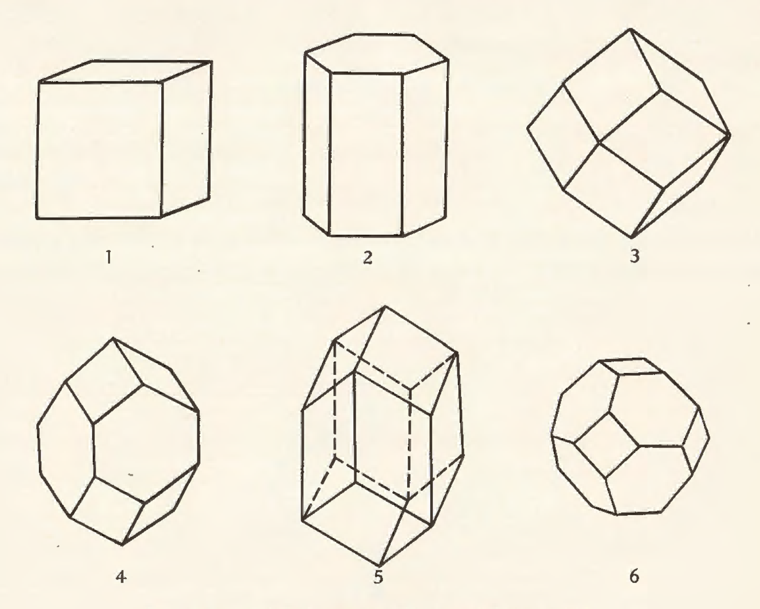


Fig. 14 : polyèdres remplissant l'espace*

Ceci est normal, c'est-à-dire conforme au principe de Curie (1890) ou principe de conservation des symétries :

* 1 : cube et plus généralement parallélépipède - 2 : prisme hexagonal - 3 : dodécaèdre rhomboïdal - 4 : dodécaèdre rhomboïdal étiré suivant A_4 - 5 : dodécaèdre rhomboïdal étiré suivant A_3 - 5 : cuboctaèdre à faces hexagonales régulières.

Dans un phénomène physique, la symétrie de "la cause" se retrouve dans "l'effet". Comme l'effet peut être dû à la combinaison de plusieurs causes, il a une symétrie au moins égale à chacune des causes.

Dans la croissance d'un cristal composé de molécules parallélépipèdiques la "cause" est la molécule parallélépipédique, "l'effet" est la forme cristalline.

Pour étudier les symétries des formes cristallines, il nous faut donc étudier les symétries des "molécules intégrantes", c'est-à-dire des parallélépipèdes.

REMARQUE : Cela ne préjuge en rien de la forme de la molécule intégrante ; si ce n'est pas un parallélépipède, c'est un polyèdre remplissant l'espace. Or tous les polyèdres remplissant l'espace présentent les mêmes types de symétries ; ils ont donc des symétries de parallélépipèdes (fig. 14).

CHAPITRE III

SYMÉTRIE DES PARALLÉLÉPIPÈDES
(et des polyèdres remplissant l'espace)

DÉFINITION : Un parallélépipède est un hexaèdre, dont les six faces sont deux à deux parallèles.

A. - ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE

a) **INVERSION** (fig. 15)

Centre de symétrie : deux plans parallèles sont symétriques par rapport à un centre ; donc un parallélépipède, par sa définition même,

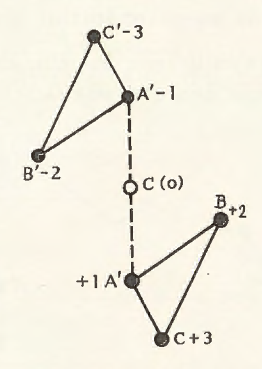


Fig. 15

comporte obligatoirement un centre de symétrie (ou centre de gravité). Un centre de symétrie est désigné par la lettre C ou par le symbole **I**, symbole de l'inversion, ou par un $\bar{1}$.

***b)* ROTATIONS**

Axe binaire (d'ordre 2 (fig.16)

Une figure de l'espace possède un axe binaire, quand, à chacun de ses points, correspond un autre point de la figure, par une rotation de 180° autour de cet axe. Ces deux points sont homologues ; du second on reviendra au premier par une nouvelle rotation de 180°, dans le même sens, autour de l'axe.

Un axe binaire est désigné par la notation A_2, ou par le symbole **2** ; sur les figures on le désigne par une flèche s'il est parallèle au plan de projection, par un () s'il est perpendiculaire au plan de projection.

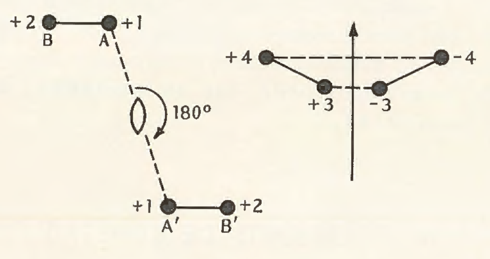


Fig.16

Autres axes : on définira de même :

- un axe ternaire (d'ordre 3) ; lorsqu'à chacun des points de la figure, correspondront deux autres points identiques par deux rotations successives de 120° autour de l'axe. Une troisième rotation nous ramène au point initial (fig.17).

  Désignation A_3 - symbole : **3**. Un axe A_3 perpendiculaire au plan de projection est désigné par △.

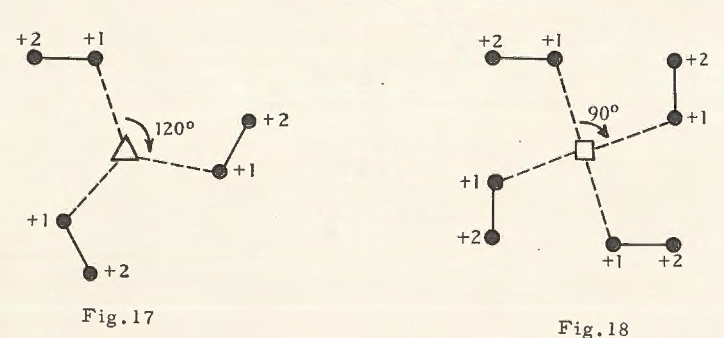


Fig.17

Fig.18

- un axe quaternaire (d'ordre 4) : lorsqu'à chacun des points de la figure, correspondent 3 autres points par des rotations successives de 90° (fig.18).

  Désignation A_4 - symbole **4** - Un axe A_4 perpendiculaire au plan de projection se désigne par □.

- un axe sénaire (d'ordre 6) : lorsqu'à chacun des points de la figure, correspondent 5 autres points par des rotations successives de 60° (fig.19).

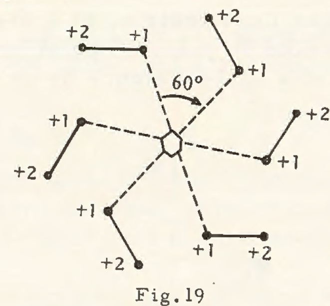


Fig.19

Désignation A_6 - symbole : **6** - Un axe A_6 perpendiculaire au plan de projection se désigne par ⬡.

Dans un parallélépipède (ou dans un solide remplissant l'espace) il ne peut pas exister d'autres axes.

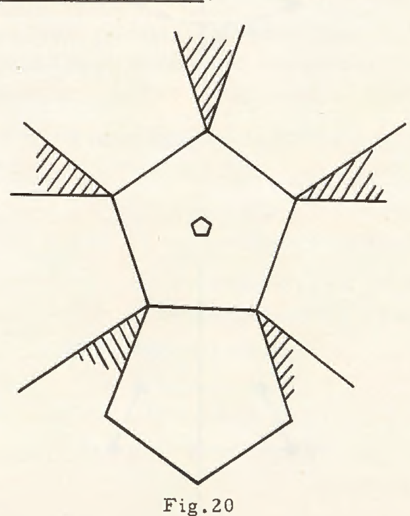


Fig.20

Les A_5 ou d'ordre plus grand que 6 ne peuvent pas exister : condition géométrique du remplissage de l'espace.

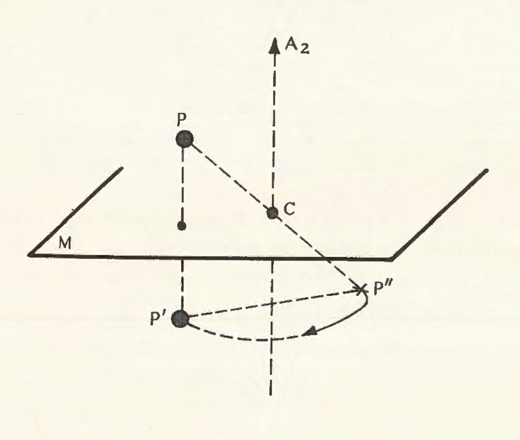
En effet, si un polyèdre avait un axe d'ordre 5, sa section droite pourrait être ramenée à un pentagone régulier. L'angle du pentagone est de $\frac{3\pi}{5}$, soit 108°. 108° n'est pas contenu un nombre entier de fois dans 360°. Les pentagones ne peuvent remplir l'espace (fig.20).

Même démonstration pour les axes d'ordre plus grand que 6.

c) RÉFLEXION

Plan de symétrie : La condition de remplir l'espace est compatible avec l'existence de plans de symétrie, ou miroirs.

Une figure a un plan de symétrie, si à chaque point de la figure correspond, de l'autre côté du plan, un point homologue, situé sur la même normale au plan et à égale distance de ce plan (fig. 21).



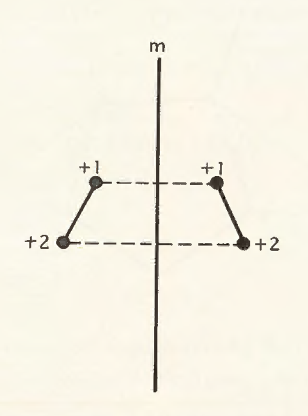


Fig. 21

Désignation : M ou $\overline{A}_2$ - symbole : m ou $\overline{2}$ - un miroir parallèle au plan de la figure, est désigné par ⌐ ; normal au plan de la figure, par | .

B. - SYMÉTRIE DIRECTE ET INVERSE

A_2 A_3 A_4 et A_6 sont des éléments de symétrie directe qui font correspondre la figure avec elle-même.

C et M sont des éléments de symétrie inverse, qui font correspondre la figure avec son image par inversion autour d'un centre placé sur l'axe.

En effet M = C + A_2 ou $\overline{2} = \overline{1} + 2$

On peut passer du point P à son "homologue" P', par rapport au miroir M, par une inversion par rapport à un centre C placé sur M, suivie d'une rotation de 180° autour de la normale a M, passant par C (fig. 21).

THEOREME : La combinaison d'un axe binaire avec un centre de symétrie entraine l'existence d'un miroir perpendiculaire à l'axe et passant par le centre. Ceci est également vrai pour n'importe quel axe d'ordre pair, en particulier pour A_4 et A_6 : en effet s'ils sont pairs ils sont aussi axes d'ordre 2.

REMARQUE : Dans un parallélépipède (un polyèdre remplissant l'espace), il ne peut pas exister d'axes inverses supérieurs à $\overline{A}_2$ (voir plus loin p. 60).

Un parallélépipède ne peut donc posséder que six sortes d'éléments de symétrie.

C et M (symétries inverses)
A_2 A_3 A_4 A_6 (symétries directes)

C, M et A_2 sont des éléments de degré de symétrie égal à 2 (2 homologues) A_3, A_4, A_6, ont respectivement des degrés de symétrie égaux à 3, 4 et 6 (3, 4 et 6 homologues).

CHAPITRE IV

CLASSEMENT DES PARALLÉLÉPIPÈDES

Combinaison des éléments de symétrie dans un parallélépipède

Un parallélépipède peut posséder en même temps plusieurs de ces éléments de symétrie. Mais ceux-ci ne peuvent exister en même temps que suivant certaines lois de combinaison. Ces lois de combinaison traduisent la condition que le parallélépipède remplit l'espace.

1 - PARALLÉLÉPIPÈDE TRICLINIQUE

Le parallélépipède le plus simple est le parallélépipède triclinique (ou parallélépipède général) qui ne possède qu'un centre de symétrie.

NOTATIONS SYMBOLIQUES de Haüy-Lévy (fig. 22) :

- les trois sortes de faces sont nommées : p m et t (trois consonnes du mot primitif),
- les six sortes d'arêtes : b, c, d, f, g, h,
- les quatre sortes de sommets : a, o, i et e.

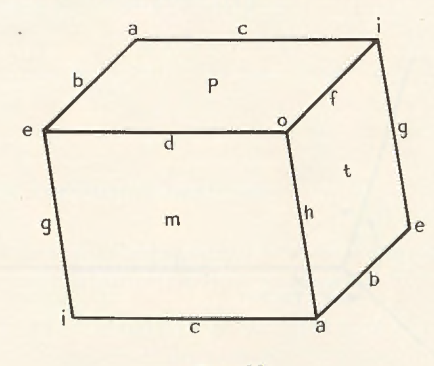


Fig. 22

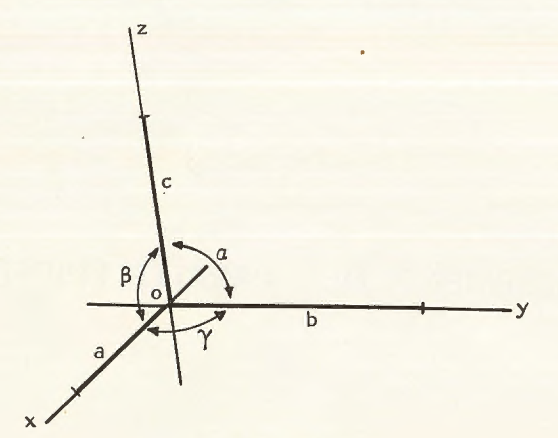


Fig.23

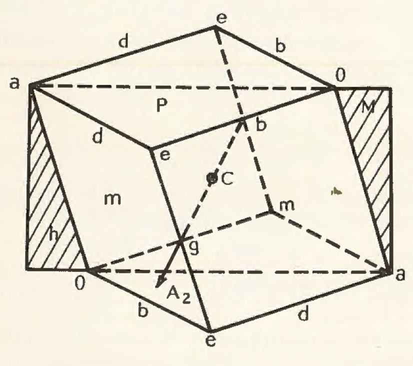


Fig.24

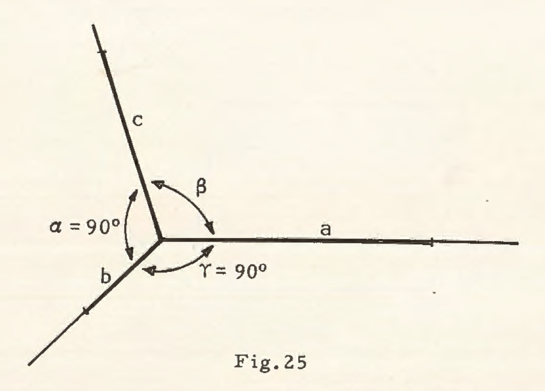


Fig.25

Le trièdre de référence sera défini par les trois longueurs a, b, c ($a \neq b \neq c$) et les trois angles α, β, γ ($\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90°$) (fig.23).

La formule de symétrie est C (ou $\bar{1}$).

Le degré de symétrie de ce parallélépipède triclinique est 2.

2 - PARALLÉLÉPIPÈDE MONOCLINIQUE (CLINORHOMBIQUE)

Au centre de symétrie vient se combiner un axe binaire. Par suite, conséquence de la définition du plan de symétrie:

$$M = C + A_2$$

il y aura obligatoirement un plan de symétrie, passant par C et perpendiculaire à $2(A_2)$.

La formule de symétrie est :

$$\left.\begin{matrix} A_2 \\ M \end{matrix}\right\} C \quad \text{ou } 2/m$$

à chaque point (non situé sur l'axe ou le plan) correspondent trois homologues ; le degré de symétrie est 4.

NOTATIONS SYMBOLIQUES de Haüy-Lévy : prisme incliné à base losange (fig.24).

- deux sortes de faces : p (base) et m (prisme),
- trois sortes de sommets : a (aigu), o (obtus) dans le plan M, e (symétriques par rapport à M),
- quatre sortes d'arêtes : b (entre a et e), d (entre e, et o) h (entre o et a) dans le plan M, g (entre e et e).

TRIEDRE DE REFERENCE : Celui du prisme incliné à base rectangle (en joignant les milieux des côtés du rectangle, on retrouve le losange de base du prisme de Haüy-Lévy) (fig.25).

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90° \qquad b \text{ parallèle à } A_2$$
$$\beta \neq 90°$$

3 - PARALLÉLÉPIPÈDE ORTHORHOMBIQUE

THEOREME : Si un parallélépipède possède deux axes binaires, ceux-ci ne peuvent faire entre eux que des angles de 90°, 45°, 60° ou 30°.

Si l'angle des axes binaires était différent, le parallélépipède ne satisferait pas à la condition de remplir l'espace (voir plus loin). Le parallélépipède orthorhombique correspond au premier cas.

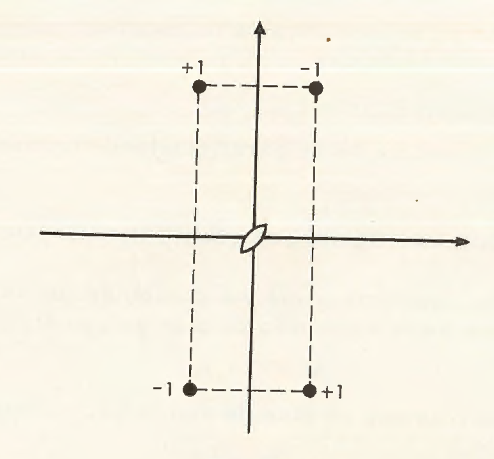
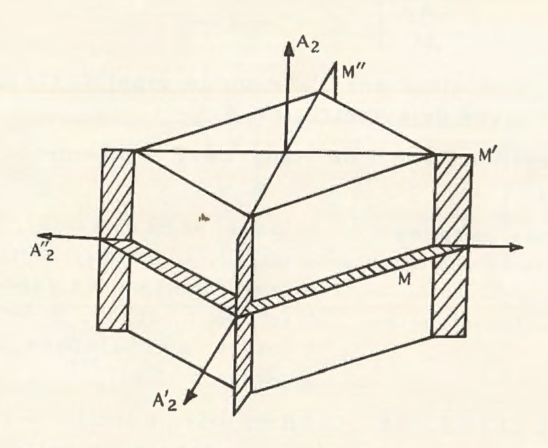


Fig.26



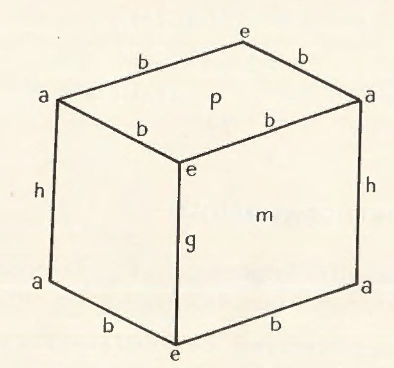


Fig.27

THEOREME : Si les deux axes binaires font un angle de 90°, cela entraîne l'existence d'un troisième axe binaire, perpendiculaire au plan déterminé par ces deux axes et passant par le centre de symétrie.

De plus, à chaque axe binaire correspondra un miroir perpendiculaire, puisqu'il y a un centre et que $M = C + A_2$ (fig.26).

La formule de symétrie sera :

$$\left.\begin{matrix} A_2\ A'_2\ A''_2 \\ M\ M'\ M'' \end{matrix}\right\} C \text{ ou } 2/m\ 2/m\ 2/m$$

Le degré de symétrie du parallélépipède orthorhombique est 8 : à chaque point (non situé sur les axes ou sur les plans) correspondent 7 homologues.

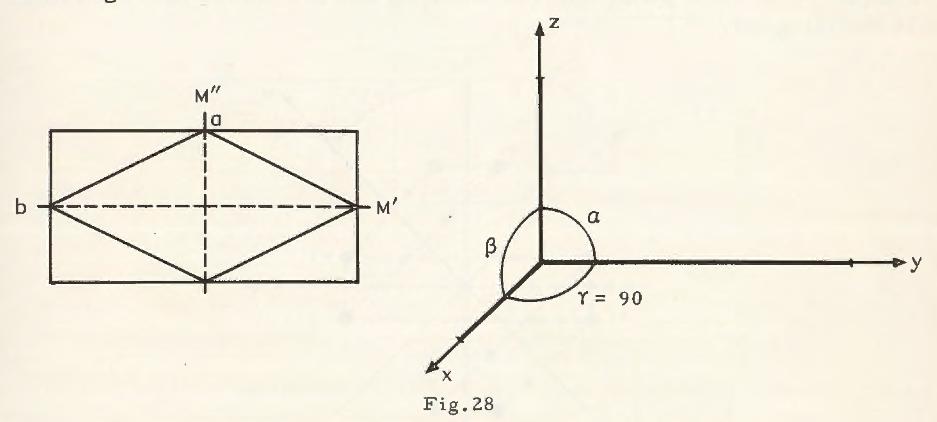


Fig.28

NOTATIONS SYMBOLIQUES de Haüy-Lévy : (prisme droit à base losange) (fig.27).

- deux sortes de faces	p (bases) et m (prismes)
- deux sortes de sommets	a et e
- trois sortes d'arêtes	b (entre a et e)
	h (entre a et a)
	g (entre e et e)

Trièdre de référence : (celui du prisme droit à base rectangle) (fig.28).

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90°$$

4 - PARALLÉLÉPIPÈDE QUADRATIQUE (TÉTRAGONAL)

THEOREME : Si un parallélépipède possède deux axes binaires faisant un angle de 45°, il possède encore deux autres axes découpant le plan des deux premiers axes en octants réguliers et l'existence de ces

quatre axes binaires entraîne l'existence d'un axe quaternaire perpendiculaire aux axes binaires (fig.29).

De plus, à chaque axe binaire correspond un miroir perpendiculaire et ces miroirs contiennent l'axe quaternaire. Un autre miroir est perpendiculaire à l'axe d'ordre 4 (parce qu'il est également binaire et que $M = c + A_2$) et contient les axes binaires.

La formule de symétrie est :

$$\left.\begin{matrix} A_4\ 2A'_2\ 2A''_2 \\ M\ 2M'\ 2M'' \end{matrix}\right\} C \quad \text{ou } 4/m\ 2/m\ 2/m$$

Le degré de symétrie du parallélépipède quadratique est 16 : à chaque point (non situé sur les axes ou sur les plans) correspondent 15 homologues.

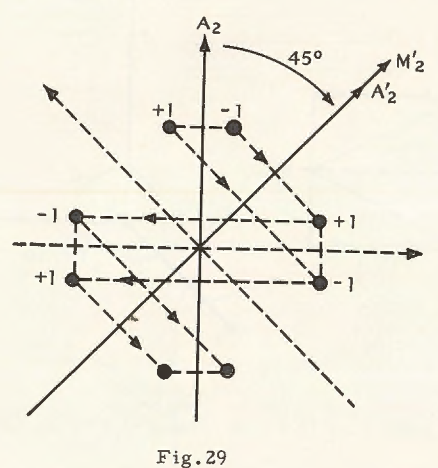


Fig.29

NOTATIONS SYMBOLIQUES de Haüy-Lévy : (prisme droit à base carrée) (fig.30)

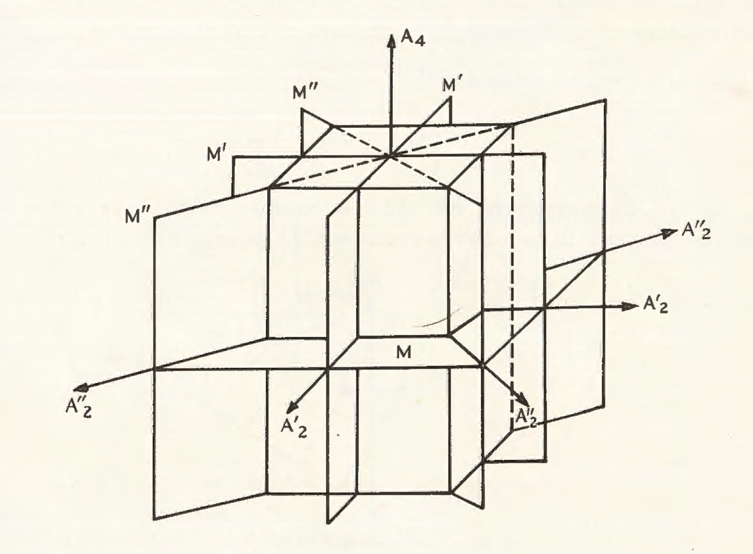
- deux sortes de faces : p (base) et m (prisme)
- une sorte de sommet : a
- deux sortes d'arêtes : b (base) et h (prisme)

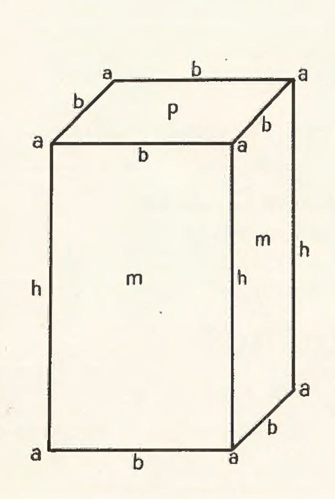
Trièdre de référence : du même prisme (fig.30)

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90°$$

5 - PARALLÉLÉPIPÈDE RHOMBOÉDRIQUE

THEOREME : Si un parallélépipède possède deux axes binaires à 60° l'un de l'autre, il en possédera un troisième dans le même plan, à 60° des deux premiers, découpant le plan en sextants réguliers, et





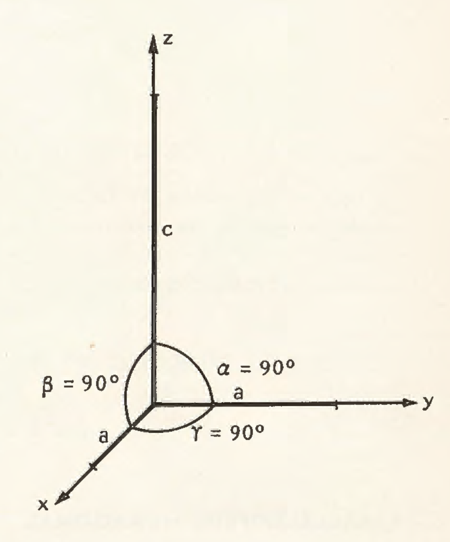


Fig.30

l'existence de ces trois axes binaires entraîne celle d'un axe ternaire perpendiculaire aux axes binaires (fig.31).

De plus à chaque axe binaire correspond un miroir qui lui est perpendiculaire et ces miroirs contiennent l'axe ternaire.

La formule de symétrie est :

$$\left.\begin{matrix} A_3\ 3A_2 \\ -\ \ 3M \end{matrix}\right\} C \qquad \text{ou } 3\ \bar{1} - 2/m$$

Le degré de symétrie est 12 : à chaque point, non situé sur les axes ou sur les miroirs, correspondent 11 points homologues.

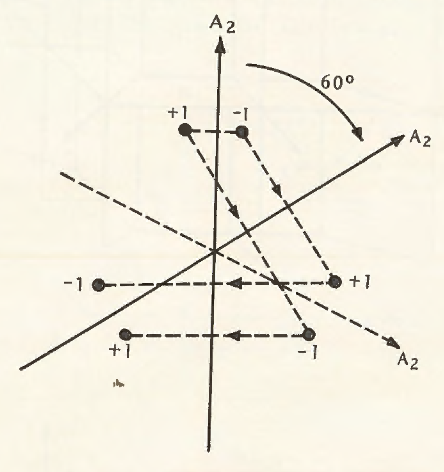


Fig.31

NOTATIONS SYMBOLIQUES de Haüy-Lévy : rhomboèdre (fig.32)

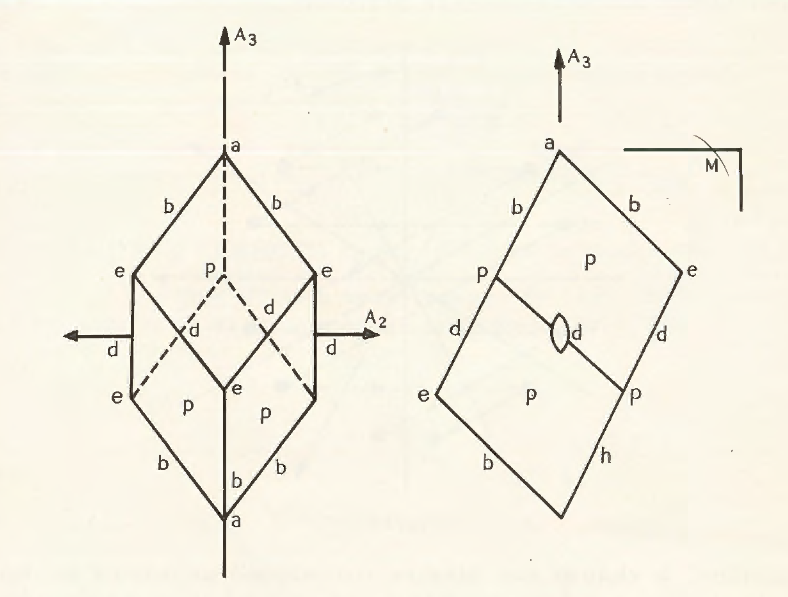
- une seule sorte de face : p
- deux sortes de sommets : a (pointement ternaire)
  e (dans les miroirs)
- deux sortes d'arêtes : b (entre a et e)
  d (entre e et e)

Trièdre de référence (du rhomboèdre) (fig.32)

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$$

6 - PARALLÉLÉPIPÈDE HEXAGONAL

THEOREME : Si un parallélépipède possède deux axes binaires à 30° l'un de l'autre, il en possédera quatre autres dans le même plan à 30° les uns des autres, découpant le plan en 12 parties égales, et



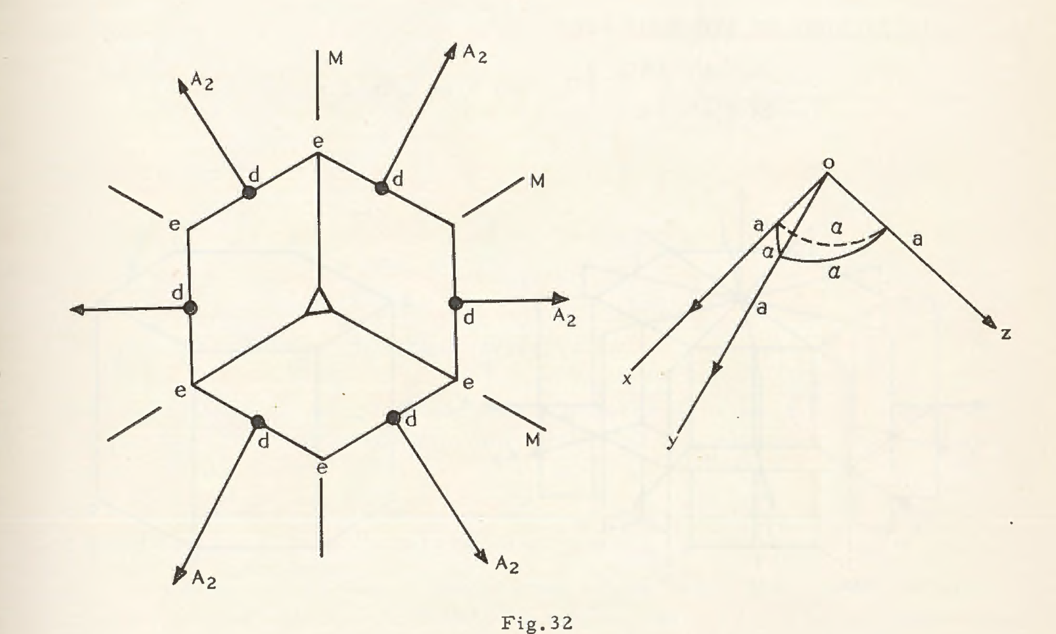


Fig.32

l'existence de ces six axes binaires entraîne celle d'un axe sénaire perpendiculaire aux axes binaires (fig.33).

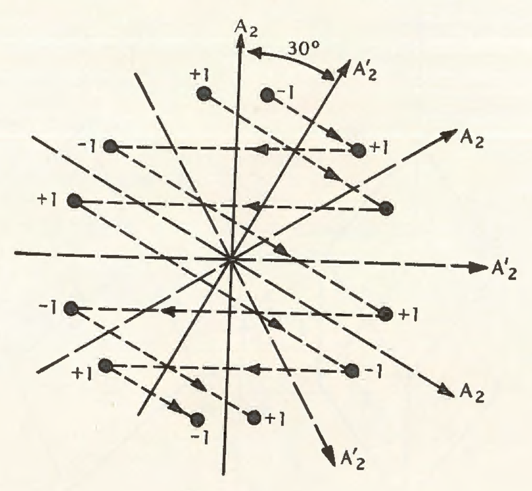


Fig.33

De plus, à chaque axe binaire correspond un miroir qui lui est perpendiculaire et qui contient l'axe sénaire ; à l'axe sénaire (parce qu'il est également binaire) correspond un plan qui lui est perpendiculaire et qui contient les axes binaires.

La formule de symétrie est :

$$\left.\begin{matrix} A_6\ 3A'_2\ 3A''_2 \\ M\ 3M'\ 3M'' \end{matrix}\right\} C \quad \text{ou } 6/m\ 2/m\ 2/m$$

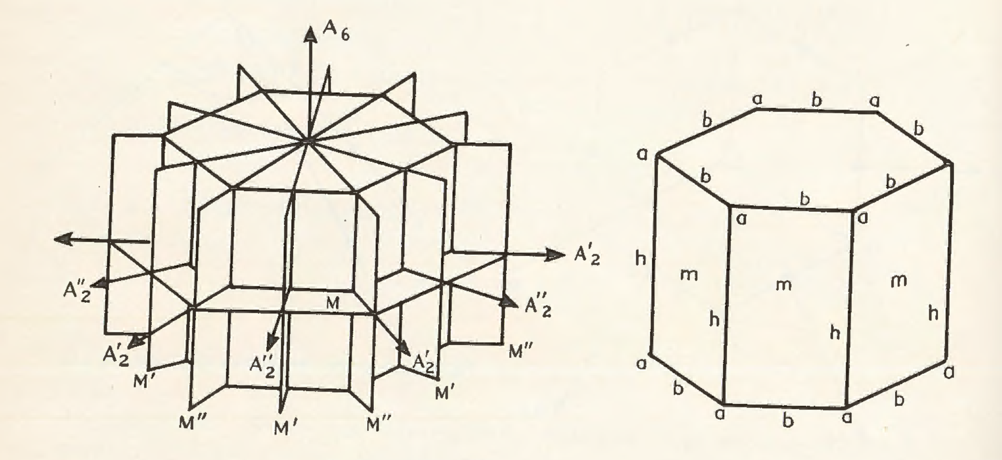


Fig.34

Le degré de symétrie est 24 : à chaque point (non situé sur les axes ou les miroirs) correspondent 23 points homologues.

NOTATIONS SYMBOLIQUES de Haüy-Lévy : Se rapporte au prisme droit à base hexagonale : de n'est donc pas un parallélépipède mais un polyèdre remplissant l'espace (fig.34).

- deux sortes de faces : p (base), m (prisme)
- deux sortes d'arêtes : b (base), h (hauteur)
- une sorte de sommet : a

TRIÈDRE DE RÉFÉRENCE : du parallélépipède "hexagonal" (fig.35).

C'est un prisme droit à base-losange de 120°. Le prisme hexagonal de Haüy contient donc trois parallélépipèdes.

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90°$$
$$\gamma = 120°$$

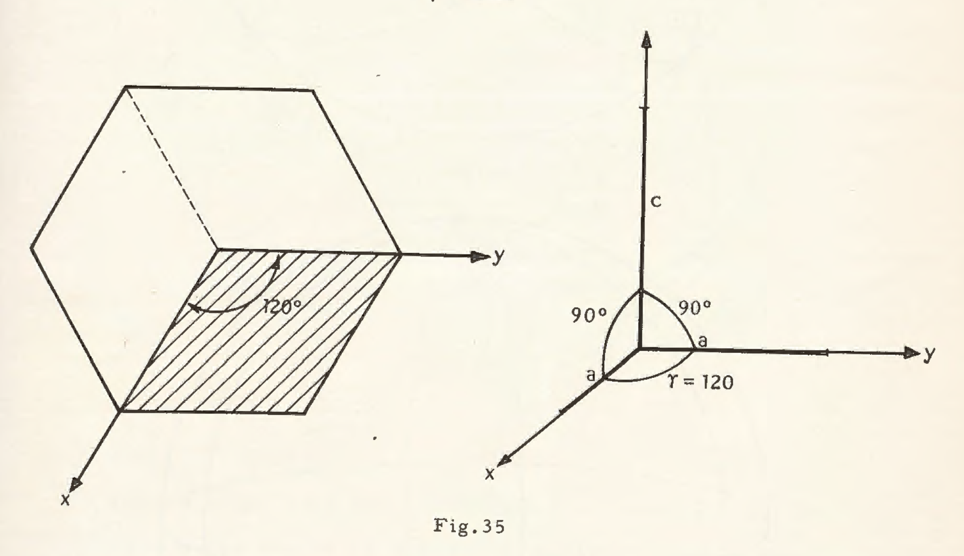


Fig.35

7 - PARALLÉLÉPIPÈDE CUBIQUE (CUBE)

THÉORÈME : Si un parallélépipède possède deux axes ternaires, ces deux axes font entre eux un angle de 109°28'. L'existence de ces deux axes entraîne :

- celle de deux autres axes ternaires faisant entre eux et avec les précédents, des angles de 109°28'.

- celle de ces quatre axes ternaires entraîne l'existence de trois axes quaternaires, bissecteurs des angles obtus des axes ternaires et de six axes binaires, bissecteurs des angles aigus (70°32').

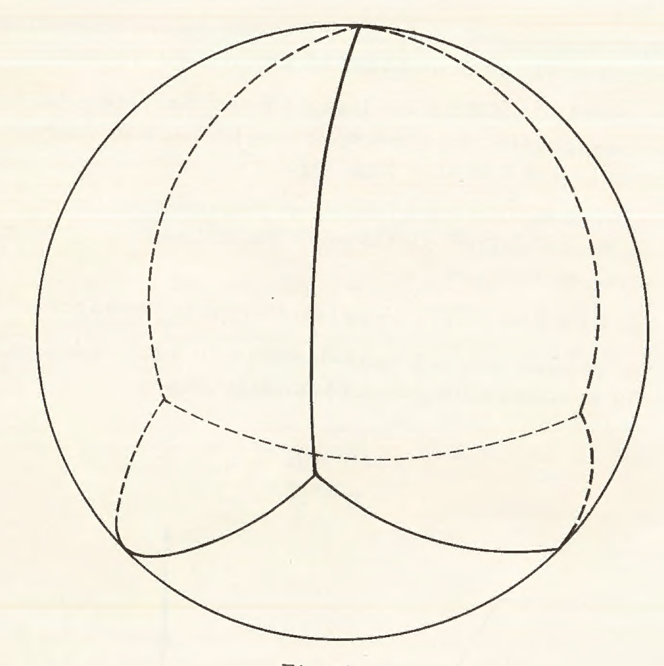


Fig. 36 a

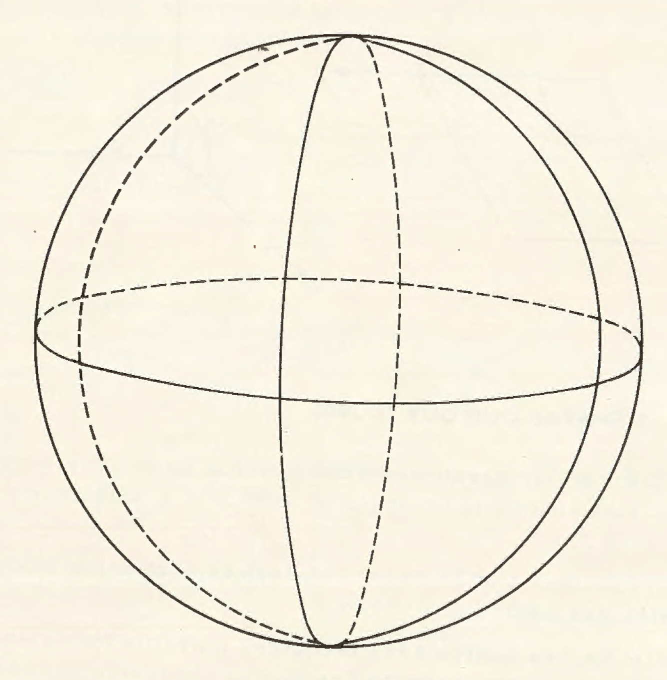


Fig. 36 b

Le problème est le même que celui qui consiste à diviser une sphère en triangles sphériques équilatéraux égaux. En effet on pourra faire passer par le centre de la sphère et le centre de chaque triangle un axe ternaire, et, en divisant la sphère en triangles égaux, nous aurons trouvé un système limité d'axes ternaires, qui se reproduiront les uns les autres par symétrie ternaire, au lieu de se multiplier à l'infini.

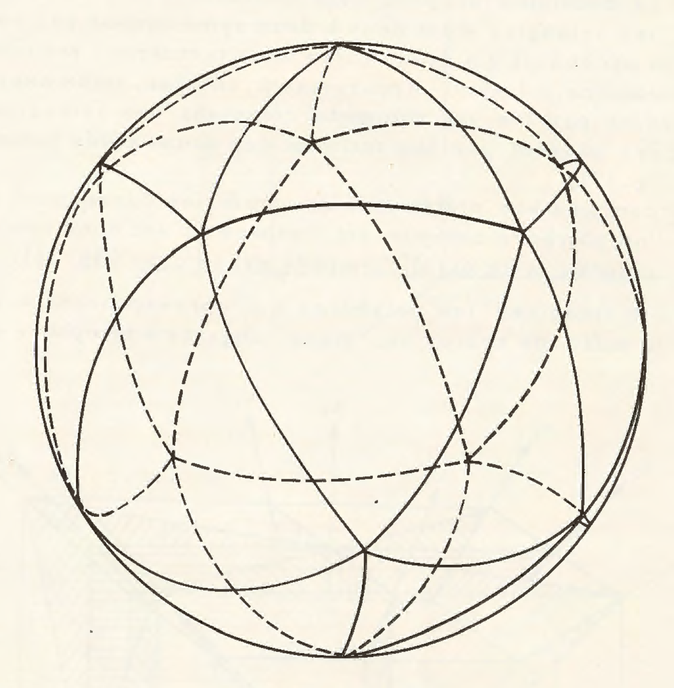


Fig. 36 c

On démontre qu'il y a trois solutions à ce problème (fig. 36) :

- la première divise la sphère en quatre triangles équilatéraux sphériques, les angles sphériques de ces triangles étant de 120° ; (fig. 36a).

- la seconde divise la sphère en huit triangles équilatères, les angles sphériques des triangles étant de 90° (fig. 36b).

- la troisième divise la sphère en vingt triangles équilatères, les angles sphériques des triangles n'étant plus que de 72° (fig. 36c).

Dans la première solution il apparaît, en plus des quatre axes ternaires passant par le centre de triangles, trois axes binaires passant par le milieu des côtés des triangles. Il n'y a pas de centre de symétrie : cette solution ne peut donc correspondre à la symétrie d'un parallélépipède.

Dans la dernière solution, il y a bien un centre de symétrie, les triangles étant deux à deux symétriques par rapport au centre de la sphère ; mais en plus des dix axes ternaires (qui lient deux à deux les triangles) il apparaît cinq axes d'ordre cinq passant par les dix sommets communs des triangles ; cette solution ne peut correspondre à la symétrie d'un parallélépipède.

Seule la deuxième solution nous convient : il y a un centre de symétrie, les triangles étant deux à deux symétriques par rapport au centre de la sphère. Il y a donc quatre axes ternaires, les mêmes que dans la première solution. Apparaissent en plus, trois axes quaternaires passant par les six sommets communs aux triangles, et six axes binaires passant par les milieux des douze côtés communs des triangles (fig. 37).

Cette combinaison d'éléments de symétries correspond donc à la symétrie d'un polyèdre remplissant l'espace ; c'est donc une symétrie de parallélépipède et ce parallélépipède est le cube (fig. 38).

On peut imaginer les polyèdres qui correspondent à ces trois solutions il suffit de tracer les plans tangents à la sphère au centre

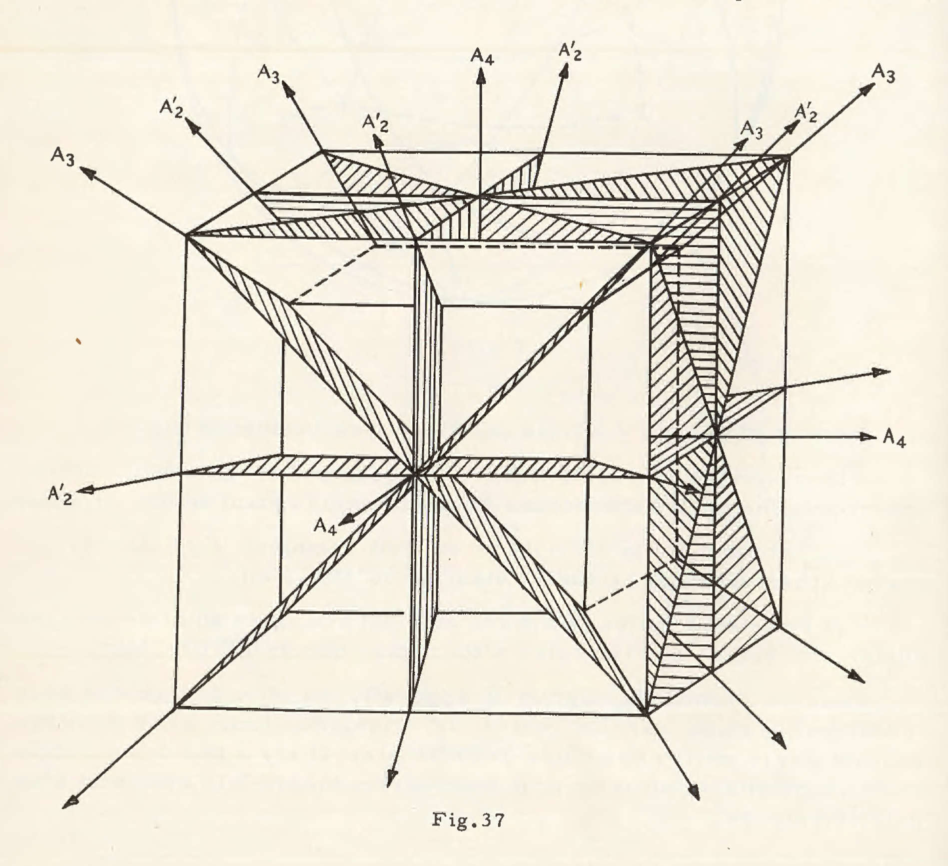


Fig. 37

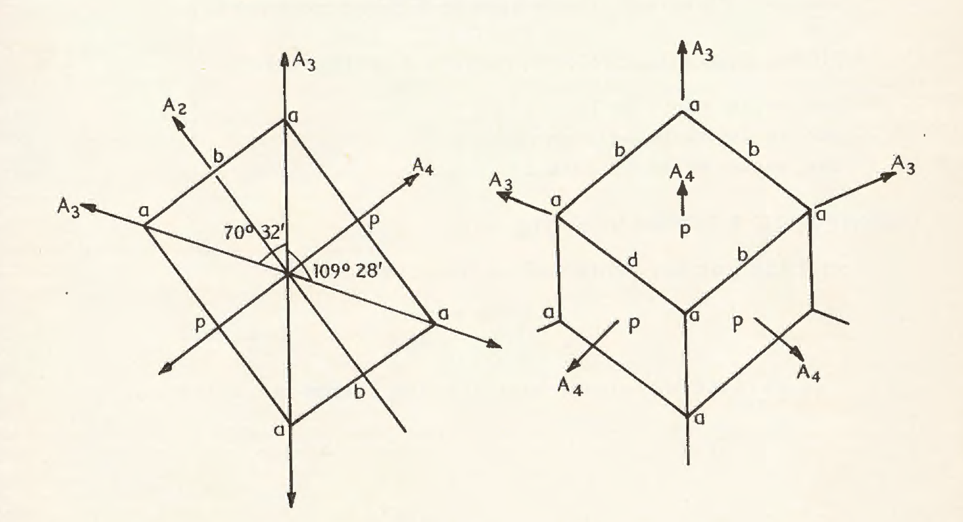


Fig. 38. - Notations de Haüy - Trièdre de référence - les axes dans un plan M' (110) - Une représentation du cube dressé sur un axe ternaire

triangles sphériques, c'est-à-dire des plans normaux aux axes ternaires, à égale distance du centre de la sphère.

On obtiendra chaque fois des polyèdres isodiamétriques dont toutes les faces sont des triangles équilatères égaux (fig.36).

- dans le 1er cas (polyèdre à 4 faces triangulaires) : tétraèdre régulier,
- dans le 2e cas (polyèdre à 8 faces triangulaires) : octaèdre régulier,
- dans le 3e cas (polyèdre à 20 faces triangulaires) : icosaèdre.

REMARQUE : L'octaèdre, bien qu'ayant la symétrie d'un cube n'est pas un polyèdre remplissant l'espace.

La symétrie du cube se complète de trois miroirs M perpendiculaires aux axes d'ordre 4, et de six miroirs M' perpendiculaires aux axes d'ordre 2 (et contenant les axes d'ordre 4) (fig.37).

La formule de symétrie du cube est :

$$\left.\begin{matrix} 3\,A_4 & 4\,A_3 & 3\,A'_2 \\ 3\,M & & 3\,M' \end{matrix}\right\} C \quad \text{ou } 4/m - 3 - 2/m$$

Le degré de symétrie est 48 : à chaque point (non situé sur un axe ou un plan de symétrie), correspondent 47 homologues.

NOTATIONS SYMBOLIQUES de Haüy-Lévy (fig.38) :

- une seule sorte de face : p
- une seule sorte de sommet : a
- une seule sorte d'arête : b

TRIÈDRE DE RÉFÉRENCE (fig.38) :

Constitué par les trois arêtes du cube :

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90°$$

A ces caractères nous reconnaissons l'espace Cartésien.

Il ne peut y avoir d'autres parallélépipèdes de symétrie plus élevée que celle du cube ; il n'y a pas de parallélépipède possédant plus de quatre axes ternaires, plus de trois axes quaternaires, plus d'un axe A .

Il y a donc en définitive sept espèces de parallélépipèdes, sept espèces de molécules intégrantes. A ces sept espèces de molécules intégrantes correspondent sept systèmes de formes cristallines.

Les sept systèmes cristallins sont :

TABLEAU I

Système régulier	Système cubique	degré de symétrie : 48	$3A_4$ $3M$	$4A_3$	$6A'_2$ $6M'$	C
Systèmes à axe principal	Système hexagonal	degré de symétrie : 24	A_6 M	$3A'_2$ $3M'$	$3A''_2$ $3M''$	C
	Système quadratique	degré de symétrie : 16	A_4 M	$2A'_2$ $2M'$	$2A''_2$ $2M''$	C
	Système rhomboédrique	degré de symétrie : 12		A_3	$3A_2$ $3M$	C
Systèmes sans axe principal	Système orthorhombique	degré de symétrie : 8	A_2 M	A'_2 M'	A''_2 M''	C
	Système monoclinique	degré de symétrie : 4			A_2 M	C
	Système triclinique	degré de sysmétrie: 2				C

CHAPITRE V

FORMES CRISTALLINES

A. - DESCRIPTION DES FORMES - MÉTHODE DES TRONCATURES - NOTATION HAUY-LÉVY

La description d'une forme cristalline par une "loi de décroissement", quoique probablement assez proche du mécanisme de croissance du cristal et d'apparition des faces, n'est pas extrêmement "parlante". Aussi préférera-t-on décrire une forme par la méthode des troncatures.

On imagine une <u>forme primitive</u>, qui n'est autre qu'un parallélépipède semblable à la molécule intégrante et l'on fait apparaître la forme cristalline, en taillant des faces - des <u>troncatures</u> - dans cette forme primitive.

Ces troncatures ne sont pas taillées n'importe comment : pour obéir à la loi Haüy, elles doivent intercepter les arêtes du parallélépipède en des points qui sont des fractions simples des longueurs de ces arêtes : ce sont les <u>longueurs numériques</u> (fig. 39).

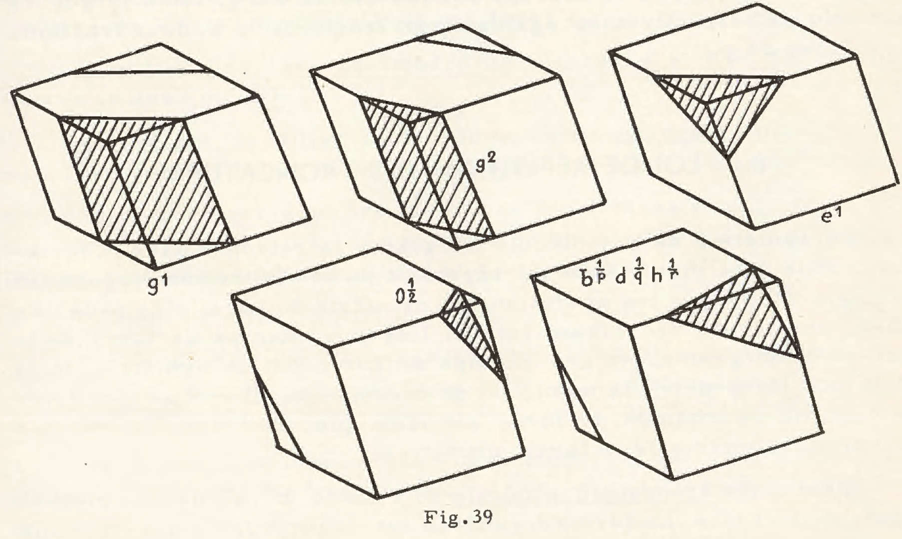


Fig. 39

Il y a deux sortes de troncatures : troncatures sur une arête (parallèles à une arête du parallélépipède) troncatures sur un sommet (non parallèles à une arête).

Une troncature parallèle à une arête (g par exemple) et découpant sur les deux autres arêtes des fractions égales de ces arêtes, est représentée dans la notation par le symbole g^1 la lettre qui représente l'arête (g) suivi de l'indice 1.

Si les fractions d'arêtes sont inégales, l'indice indiquera le rapport des longueurs numériques : par exemple g^2 veut dire que la longueur numérique est égale à une arête entière sur l'arête b et d'une demie longueur d'arête sur l'arête d.

Une troncature sur un sommet e, si elle découpe trois longueurs numériques égales (trois fractions d'arêtes égales) se nommera e^1.

Si deux longueurs numériques sont égales, la troisième différente, la troncature sera représentée par un symbole constitué par la lettre désignant le sommet suivi d'un indice fractionnaire.

$0^{1/2}$ signifie : troncature sur 0 découpant deux longueurs numériques égales, sur les arêtes b et d, et une troisième deux fois plus grande sur h. 0^2 signifie que les deux longueurs numériques égales sont deux fois plus grandes que la troisième.

Enfin, si une troncature découpe sur les trois arêtes, trois longueurs inégales, le symbole qui la désigne sera par exemple :

$$b\frac{1}{3} \quad d\frac{1}{2} \quad g\frac{1}{5}$$

cela voudra dire qu'elle découpe sur les arêtes b d g, trois longueurs numériques respectivement égales à trois fractions de b, deux fractions de d, cinq de g.

B. - LOI DE RÉPÉTITION DES TRONCATURES

La symétrie de la molécule intégrante se retrouve dans la forme cristalline : la même face se reproduit en des faces homologues qui dérivent d'elle par les opérations de symétrie du parallélépipède. En effet, une loi de décroissement est liée aux champs de force de la molécule intégrante, et ces champs de force ont la symétrie de la molécule intégrante ; la même loi de décroissement doit se retrouver partout où le champs de force est identique, doit donc se répéter suivant la symétrie de la forme primitive.

Ainsi, une <u>troncature générale</u> du cube (b^ℓ b^m b^n) doit se répéter quarante-huit fois. La forme engendrée est un polyèdre à quarante-huit faces toutes identiques (l'hexoctaèdre). Le nombre de faces homologues qui correspond à une troncature générale est égal au degré de symétrie du <u>parallélépipède primitif</u> (fig.43).

Une troncature particulière, c'est-à-dire perpendiculaire à l'un des éléments de symétrie, se répétera moins souvent, en effet, cet élément de symétrie ne multiplie pas cette face, qui, par rapport à lui, se répète en elle-même.

EXEMPLE : Dans le cube la face (a^2) est perpendiculaire à un M', celui-ci ne multiplie pas cette face, qui, par contre, est multipliée par les autres éléments de symétrie. D'où une forme cristalline formée de vingt quatre faces identiques:un didodécaèdre (dans le cas présent le trapézoèdre) (fig.41).

La face b^1 qui est perpendiculaire à la fois à M', à M et A'_2 ne se répète que douze fois et engendre un dodécaèdre (le dodécaèdre thomboidal) (fig.44).

La face a^1, qui est perpendiculaire à la fois à A_3 et aux M' se répète seulement huit fois et engendre un octaèdre (octaèdre régulier) (fig.40).

C. - INDICES DES FACES

La notation Haüy-Lévy n'est adoptée que par les pays de langue française. <u>Le système international</u> de notation utilise 3 indices (indices de Miller) pour désigner une face.

On utilise les axes du trièdre de référence et l'on définit sur chacun le sens positif.

<u>Les indices de Miller</u> sont trois nombres <u>entiers</u> premiers entre eux, inversement proportionnels aux longueurs numériques de la face.

Ainsi, une face dont les longueurs numériques sont 1, 2, 3, sur les axes x, y et z, sera désignée par la notation (6 3 2). <u>Les parenthèses</u> sont obligatoires : elles indiquent que l'on a affaire à une face. 6 3 et 2 sont en effet proportionnels à $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$. Si une longueur numérique est comptée dans le sens négatif, l'indice correspondant est négatif. Les longueurs numériques 1, (-2), 3 correspondent à la face ($6\ \bar{3}\ 2$).

Les faces homologues sont caractérisées par les indices de Miller qui dérivent les uns des autres par permutations et changement de signe.

EXEMPLE : Dans le système cubique, à cause de la symétrie élevée, les notations des faces homologues reproduisent toutes les permutations possibles entre les trois indices positifs et toutes les combinaisons de signes.

Forme a^1 (octaèdre cubique) : notation des huit faces :

faces symétriques par rapport aux miroirs M ↓	(111)	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)
	($\bar{1}$11)	(1$\bar{1}\bar{1}$)
	(1$\bar{1}$1)	($\bar{1}$1$\bar{1}$)
	(11$\bar{1}$)	($\bar{1}\bar{1}$1)

→ faces symétriques par rapport au centre C

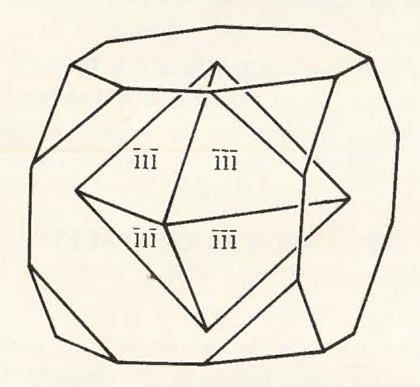


Fig.40.- Troncatures a_1 (111) - octaèdre régulier

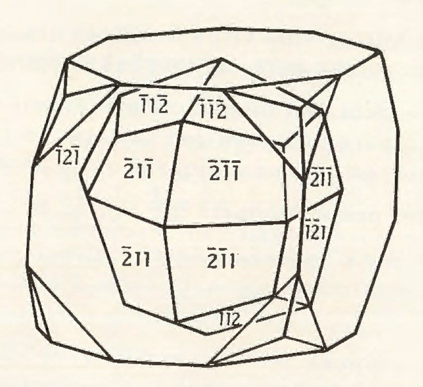
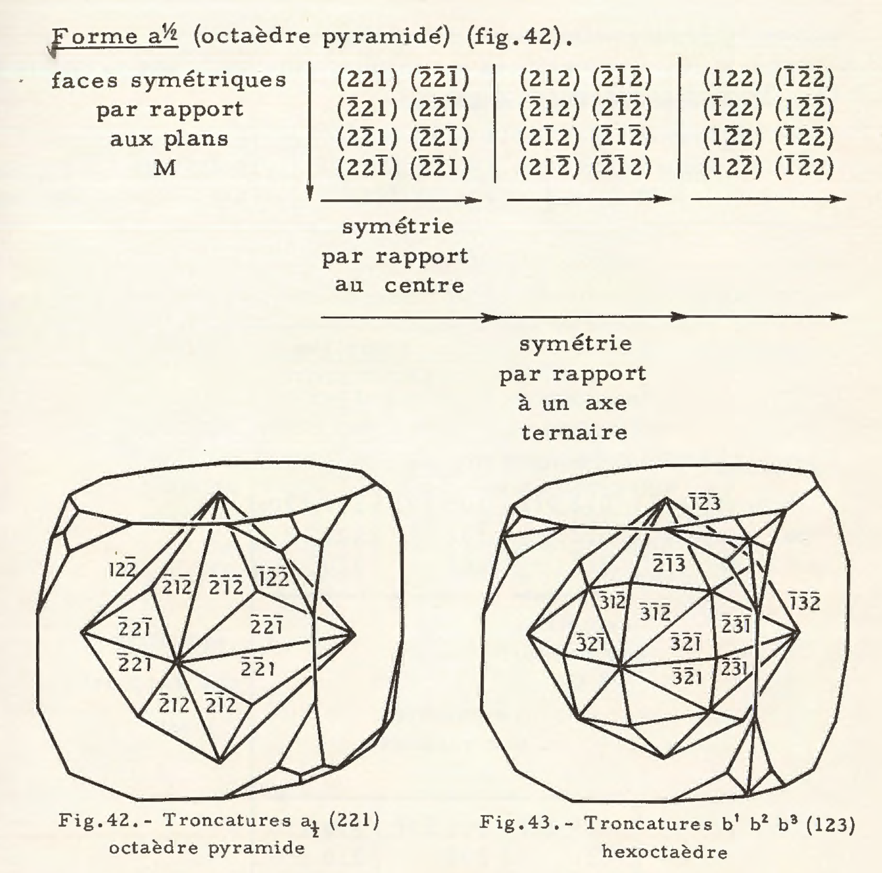


Fig.41.- Troncatures a_2 (112) - trapézoèdre



Forme $a^{1/2}$ (octaèdre pyramidé) (fig.42).

faces symétriques par rapport aux plans M ↓	(221) ($\bar{2}\bar{2}\bar{1}$)	(212) ($\bar{2}\bar{1}\bar{2}$)	(122) ($\bar{1}\bar{2}\bar{2}$)
	($\bar{2}$21) (2$\bar{2}\bar{1}$)	($\bar{2}$12) (2$\bar{1}\bar{2}$)	($\bar{1}$22) (1$\bar{2}\bar{2}$)
	(2$\bar{2}$1) ($\bar{2}$2$\bar{1}$)	(2$\bar{1}$2) ($\bar{2}$1$\bar{2}$)	(1$\bar{2}$2) ($\bar{1}$2$\bar{2}$)
	(22$\bar{1}$) ($\bar{2}\bar{2}$1)	(21$\bar{2}$) ($\bar{2}\bar{1}$2)	(12$\bar{2}$) ($\bar{1}\bar{2}$2)

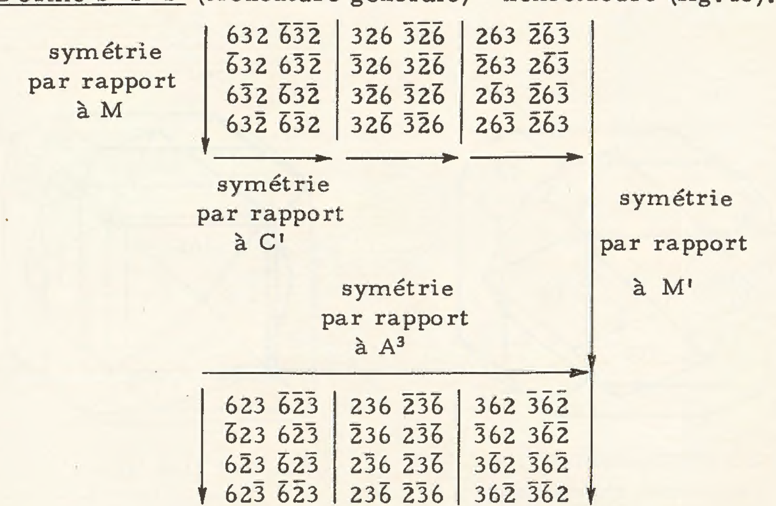
→ symétrie par rapport au centre

→ symétrie par rapport à un axe ternaire

Fig.42.- Troncatures $a_{\frac{1}{2}}$ (221) octaèdre pyramide

Fig.43.- Troncatures b^1 b^2 b^3 (123) hexoctaèdre

Forme b^1 b^2 b^3 (troncature générale) - hexoctaèdre (fig.43).



symétrie par rapport à M ↓	632 $\bar{6}\bar{3}\bar{2}$	326 $\bar{3}\bar{2}\bar{6}$	263 $\bar{2}\bar{6}\bar{3}$
	$\bar{6}$32 6$\bar{3}\bar{2}$	$\bar{3}$26 3$\bar{2}\bar{6}$	$\bar{2}$63 2$\bar{6}\bar{3}$
	6$\bar{3}$2 $\bar{6}$3$\bar{2}$	3$\bar{2}$6 $\bar{3}$2$\bar{6}$	2$\bar{6}$3 $\bar{2}$6$\bar{3}$
	63$\bar{2}$ $\bar{6}\bar{3}$2	32$\bar{6}$ $\bar{3}\bar{2}$6	26$\bar{3}$ $\bar{2}\bar{6}$3

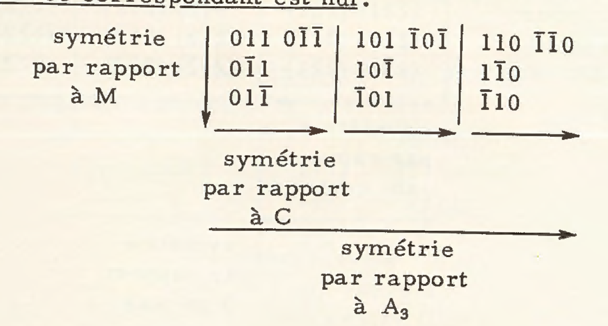
→ symétrie par rapport à C'

symétrie par rapport à M' ↓

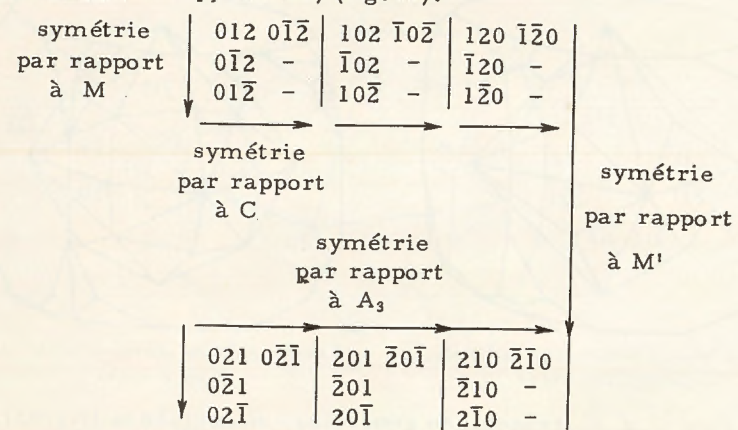
→ symétrie par rapport à A^3

623 $\bar{6}\bar{2}\bar{3}$	236 $\bar{2}\bar{3}\bar{6}$	362 $\bar{3}\bar{6}\bar{2}$
$\bar{6}$23 6$\bar{2}\bar{3}$	$\bar{2}$36 2$\bar{3}\bar{6}$	$\bar{3}$62 3$\bar{6}\bar{2}$
6$\bar{2}$3 $\bar{6}$2$\bar{3}$	2$\bar{3}$6 $\bar{2}$3$\bar{6}$	3$\bar{6}$2 $\bar{3}$6$\bar{2}$
62$\bar{3}$ $\bar{6}\bar{2}$3	23$\bar{6}$ $\bar{2}\bar{3}$6	36$\bar{2}$ $\bar{3}\bar{6}$2

Forme b^1 (dodécaèdre rhomboïdal) (fig.44).
L'une des longueurs numériques est infinie, puisque b est parallèle à un axe = l'indice correspondant est nul.



Forme b^2 (cube pyramidé) (fig.45).



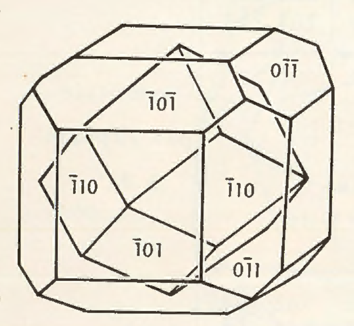


Fig.44.- Troncature b^1 (110) dodécaèdre rhomboïdal

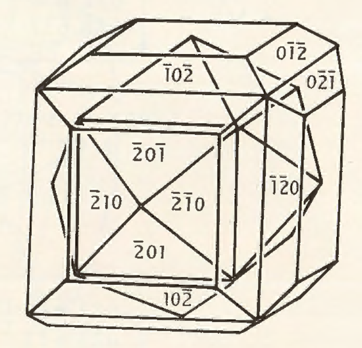


Fig.45.- Troncature b^2 (120) cube pyramidé

IX. - CATALOGUE DES FORMES PRINCIPALES HOLOÈDRES

Dans les autres systèmes, un certain nombre de permutations sont interdites, du fait de la symétrie plus faible : les faces homologues sont moins nombreuses.

Nous nous bornerons à indiquer dans les planches I, II, III, IV, V, VI, VII, les formes principales des holoèdries dans les sept systèmes. Pour une connaissance plus approfondie, il est indispensable de manipuler des modèles en bois, reproduisant ces formes, ou de fabriquer des modèles en carton.

CHAPITRE VI

DEUXIÈME THÉORIE DE LA STRUCTURE TRIPÉRIODIQUE DES CRISTAUX (BRAVAIS, 1850)

A. - FORMES MÉRIÈDRES

Toutes les formes décrites précédemment ont les mêmes symétries que la molécule intégrante qui les constitue : ce sont des formes holoèdres.

Mais certaines espèces minérales présentent des formes mérièdres : elles n'ont pas tous les éléments de symétrie du parallélépipède qui parait les constituer : celui qui détermine l'orientation de leurs faces, selon la loi d'Haüy.

On distingue les formes hémièdres, dont le degré de symétrie est égal à la moitié, et les formes tétartoèdres où il est égal au quart de symétrie du parallélépipède correspondant.

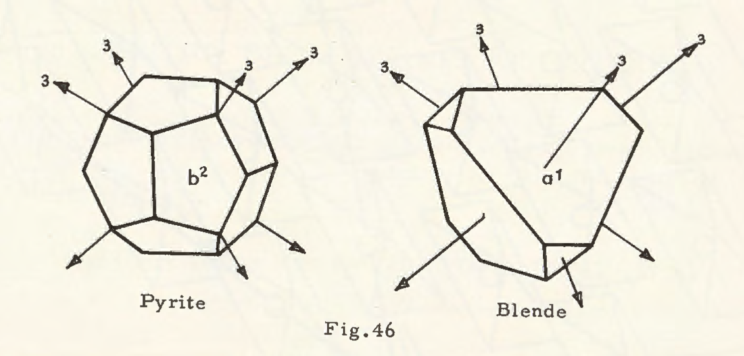


Fig.46

EXEMPLES : la pyrite FeS_2 : forme cubique hémièdre 1/2 (b^2)
la blende Zn S : forme cubique hémièdre 1/2 (a^1) (fig.46)
de tels cas d'hémiédrie embarassaient fort Haüy, qui ne trouvait pas, dans sa théorie des molécules intégrantes parallélépipédiques, une

explication satisfaisante : en effet, si la forme reproduit la symétrie de la molécule intégrante, conformément au principe de Curie, et si la forme ne possède qu'une symétrie inférieure à celle d'un parallélépipède, c'est donc que la molécule intégrante n'a pas la symétrie d'un parallélépipède : elle ne remplit pas l'espace.

Bravais établit alors une autre théorie, qui allait remplacer, pour un temps, la théorie d'Haüy sur la structure des cristaux.

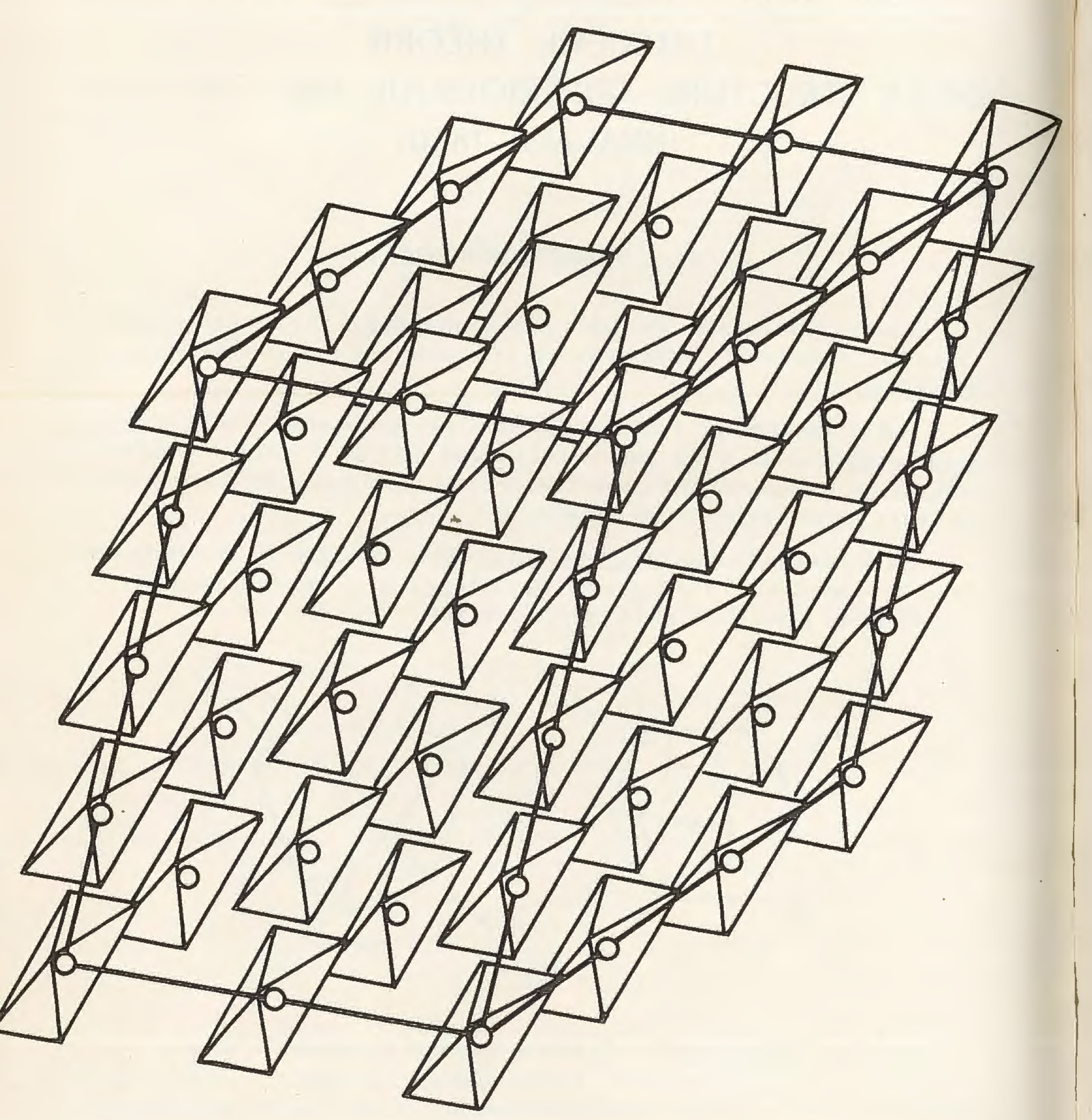


Fig.47

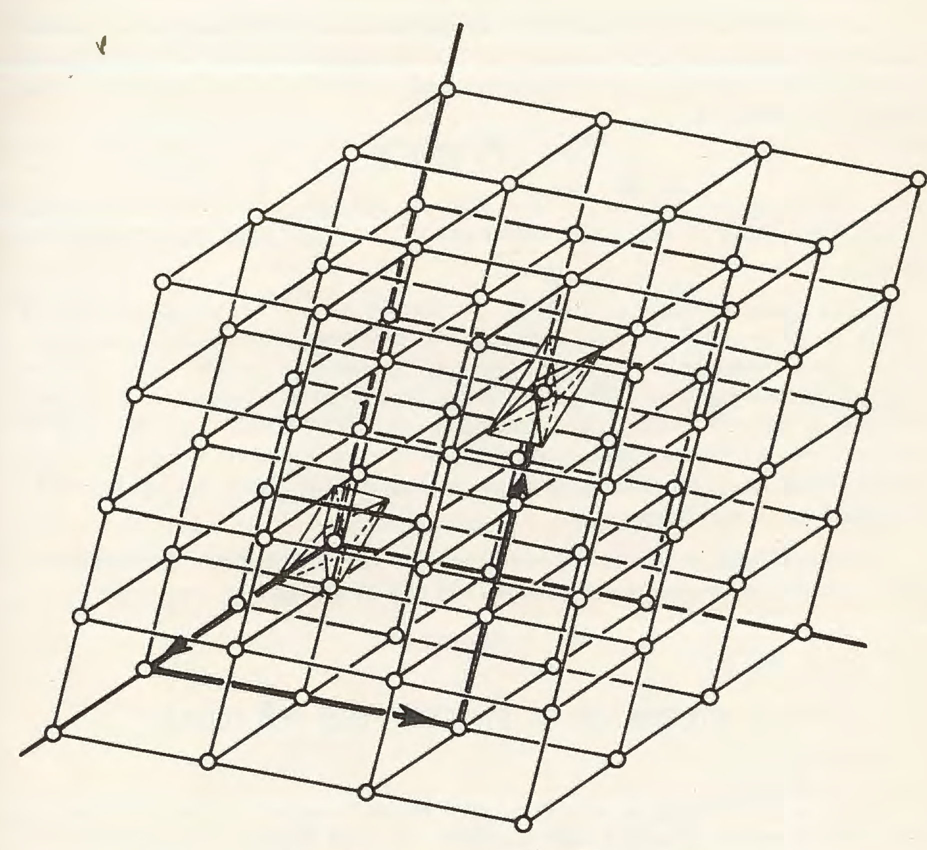


Fig.48.- Translation $\overrightarrow{2a} + \overrightarrow{2b} + \overrightarrow{3c}$

B. - THÉORIE DES MOLÉCULES POLYÉDRIQUES

Cette théorie diffère peu de la théorie d'Haüy, mais allait ouvrir une voie extrêmement féconde. La théorie de Bravais peut se résumer en deux points (fig.47).

1° - La molécule cristalline constitutive ne remplit pas l'espace.

2° - Elle a la symétrie d'un polyèdre - et Bravais lui donne le nom de : "molécule polyédrique".

Mais, comme les parallélépipèdes d'Haüy, les polyèdres de Bravais sont arrangés suivant un schéma tripériodique, le même que celui qui présidait à la répartition des parallélépipèdes. Ainsi, par les mêmes lois de décroissement, que dans la théorie d'Haüy, les faces cristallines obéissent à la loi des troncatures rationnelles.

Ce schéma de répartition tripériodique des polyèdres a été appelé le réseau de Bravais : c'est essentiellement un schéma de translations ; chaque polyèdre s'obtient à partir d'un autre par une translation (fig.48) :

$$\vec{\tau} = h\vec{a} + k\vec{b} + \ \vec{c}$$

h, k, ℓ, entiers : $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, qui étaient les longueurs des arêtes des parallélépipèdes s'appellent maintenant les périodes principales du réseau.

L'originalité de la théorie de Bravais, ne réside pas dans la notion de réseau tripériodique (qu'il a cependant contribué à éclairer), mais dans l'idée d'un cristal "ouvert", dont les unités structurales sont séparées par des vides. Il n'est pas besoin d'ailleurs de préciser la valeur de ces vides, ni le volume des polyèdres : la théorie de Bravais n'a qu'une valeur géométrique et l'on pourrait supposer, à la limite, que les polyèdres ont un volume nul, tout en gardant la symétrie d'un polyèdre.

Nous allons étudier successivement les polyèdres, les réseaux, les relations de symétrie entre polyèdres et réseaux.

C. - ÉTUDES DE LA SYMÉTRIE DES POLYÈDRES

Bravais a étudié la symétrie des polyèdres, et, de même que les parallélépipèdes avaient été classés en sept types, il a classé les polyèdres en vingt trois groupes.

1 - ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE

Les polyèdres n'étant pas tenus de "remplir l'espace" tous les axes directs de symétrie sont possibles : les axes d'ordre 5 et les axes d'ordre supérieur à 6.

De plus, ils peuvent comporter des éléments de symétrie inverse, alors que les parallélépipèdes ne pouvaient posséder que les plus simples d'entre eux : le centre de symétrie ($\bar{1}$), et l'axe binaire de symétrie ($\bar{2}$ = M) (voir p.29).

Axe inverse d'ordre 3 ($\bar{3}$) - Le polyèdre se superpose à son image par inversion, par une rotation de 120° autour d'un axe passant par le centre d'inversion (fig.49).

Les points homologues s'obtiennent par une symétrie par rapport à ce centre suivie d'une rotation de 120°.

THEOREME : Un axe $\bar{3}$ (ou $\bar{A}_3$) est équivalent à un axe ternaire 3 direct plus uh centre de symétrie :

$$\bar{3} = 3 + \bar{1}$$

symbole de $\bar{3}$ = △

Fig.49

Axe inverse d'ordre 4 ($\bar{4}$) - Le polyèdre se superpose à son image par inversion, par une rotation de 90° autour d'un axe passant par le centre d'inversion (fig.50).

THEOREME : Un axe $\bar{4}$ (ou $\bar{A}_4$) est en même temps un axe binaire

symbole de $\bar{4}$ = ▨

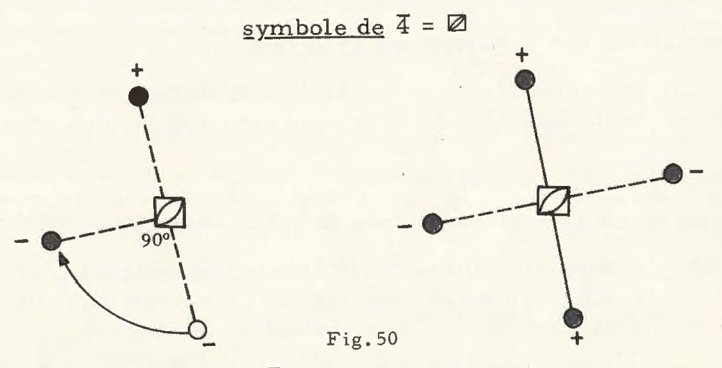


Fig.50

Axe inverse d'ordre 6 ($\bar{6}$) - Le polyèdre se superpose à son image par inversion, par une rotation de 60° autour d'un axe passant par le centre d'inversion (fig.51).

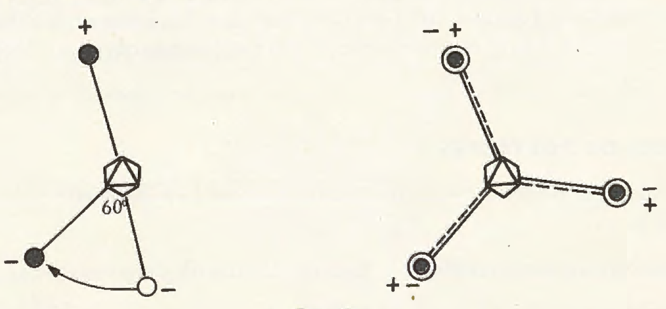


Fig.51

THEOREME : Un axe $\bar{6}$ ou ($\bar{A}_6$) est équivalent à un axe ternaire 3 plus un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe.

$$\bar{6} = 3 + \bar{2}$$

Symbole de $\bar{6}$ = ⏣

On peut concevoir d'autres axes inverses : $\bar{A}_5$ ou $\bar{A}_{n>6}$.

En règle générale, les axes inverses impairs correspondent à un axe direct plus un centre binaire. Un axe inverse dont l'ordre est multiple de 4 ($\bar{A}_{4n}$) est en même temps un axe binaire. Un axe inverse pair dont l'ordre n'est pas un multiple de 4 ($\bar{A}_{4n+2}$) est équivalent à un axe d'ordre 2n + 1 plus un miroir perpendiculaire.

Un polyèdre peut donc posséder des éléments de symétrie, tels que :

- axes directs pairs A_2 A_{2n}
- axes directs impairs A_3 A_{2n+1}
- centre de symétrie C
- axes inverses pairs $\bar{A}_2$ $\bar{A}_{2n}$

2 - COMBINAISON DES ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE

Les lois de combinaison de ces éléments entre eux sont des généralisations des lois que nous avons vues dans l'étude des parallélépipèdes.

Un axe A_{2n} plus un axe binaire direct (A_2) perpendiculaire entraîne l'existence de 2n axes binaires dans le plan perpendiculaire à A_{2n}.

Un axe $\bar{A}_{2n}$ plus un axe binaire direct (A_2) ou indirect ($\bar{A}_2$) entraine l'existence de n axes binaires et de n axes binaires inverses dans le plan perpendiculaire à $\bar{A}_{2n}$, les uns bissectant les autres.

Un axe A_{2n} plus un axe binaire inverse $\bar{A}_2$ perpendiculaire (M passant par A_{2n}) entraîne l'existence de 2_n axes binaires inverses $\bar{A}_2$ dans le plan perpendiculaire à A_{2n} (miroirs passant par A_{2n}).

Deux axes $\bar{A}_2$ faisant entre eux un angle de $2\pi/n$ entraînant l'existence d'un axe direct A_n perpendiculaire (passant par l'intersection des M).

3 - GROUPES DE POLYÈDRES

Ces règles permettent de montrer que les polyèdres se classent en 23 groupes.

1) polyèdres asymétriques (aucun élément de symétrie)

<u>Polyèdres de degré 2 de symétrie</u> :

2) triclinique : C

3) un seul axe binaire : A_2

4) un seul plan de symétrie : $\bar{A}_2$

<u>Polyèdres à axe principal direct pair</u> :

5) un seul axe direct pair : A_{2n}

6) un axe direct pair et un centre : A_{2n} C M

7) un axe direct A_{2n} et 2n A_2 perpendiculaires : $A_{2n}\ nA'_2\ nA''_2$

8) un axe direct A_{2n} et 2_n M passant par l'axe : $A_{2n}\ n\bar{A}'_2\ nA''_2$

9) les mêmes symétries que 7 ou 8 plus un centre :

$$A_{2n}\ nA'_2 . nA''_2\ C\ n\overline{A''_2}\ n\overline{A'_2}\ \bar{A}_2$$

<u>Polyèdres à axe principal inverse pair</u> :

10) un axe principal inverse seul : $\bar{A}_{2n}$

11) un axe principal $\bar{A}_{2n}$ plus axes binaires perpendiculaires :

$$\bar{A}_{2n}\ nA'_2\ n\bar{A}''_2$$

<u>Polyèdres à axe principal direct impair</u> :

12) axe principal direct seul : A_{2n+1}

13) axe principal impair plus centre : A_{2n+1} C

14) axe principal impair plus axes binaires directs perpendiculaires :

$$A_{2n+1}\ (2n+1)\ A'_2$$

15) axe principal impair plus miroirs passant par l'axe :

$$A_{2n+1}\ (2n+1)\ \overline{A'_2}$$

16) les mêmes symétries que 14 et 15 plus un centre :

$$A_{2n+1}\ (2n+1)\ A'_2\ C\ (2n+1)\ \bar{A}'_2$$

<u>Polyèdres isométriques à plusieurs axes principaux</u> :

Polyèdres quaternaires correspondant à la première solution du problème mentionné page 43.

17) quatre axes ternaires, trois axes binaires (bissectrices obtuses)

$$4A_3\ 3A_2$$

18) la même symétrie plus un centre :

$$4A_3\ 3A_2\ C\ \ 3\bar{A}_2$$

19) quatre axes ternaires, trois axes binaires inverses (bissectrices obtuses) :

$$4A_3\ 3\bar{A}_4\ 6\bar{A}'_2$$

20) quatre axes ternaires, six axes binaires directs (bissectrices aiguës) :

$$4A_3\ 3A_4\ 6A'_2$$

21) la même symétrie que 19 ou 20 plus un centre :

$$4A_3\ 3A_4\ 6A'_2\ C\ 6\bar{A}_2\ 3\bar{A}'_2$$

Polyèdres isométriques décemternaires correspondant à la troisième solution du problème mentionné page 43.

22) dix axes ternaires, cinq axes d'ordre 2 (fig.52b) :

$$10A_3\ 5A_5\ 15A'_2$$

23) la même symétrie plus un centre (fig.52c)

$$10A_3\ 5A_5\ 15A'_2\ C\ 15\bar{A}'_2$$

Les groupes 21, 22 et 23 correspondent à la symétrie du cube, du dodecaèdre pentagonal régulier, et de l'icosaèdre.

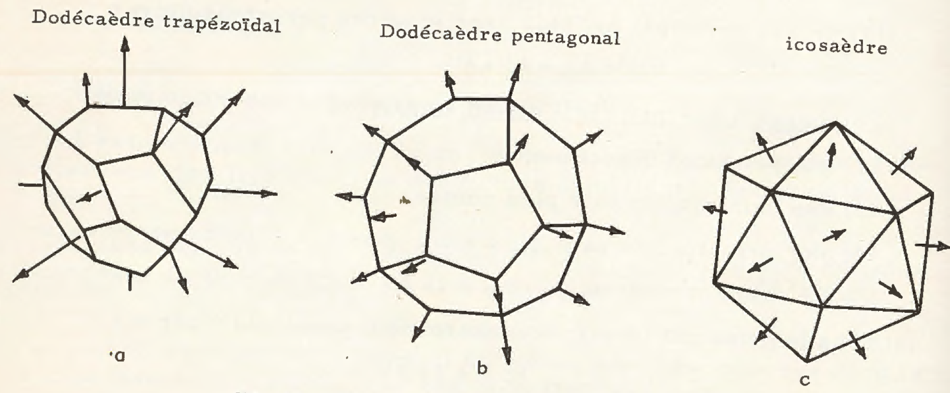


Fig.52.- Polyèdres des groupes 17 - 22 - 23

CHAPITRE VII

ÉTUDE DU RÉSEAU DE BRAVAIS

C'est le schéma des translations tripériodiques par lesquelles on passe d'une molécule polyédrique à une autre. Analytiquement on peut définir par le vecteur de translation.

$$\vec{\tau} = h\vec{a} + k\vec{b} + \ell\vec{c} \quad \{ (h, k, \ell : \text{nombres entiers})$$

REMARQUE : La notation de réseau s'étend à toute fonction périodique. Si g(xyz) est une fonction tripériodique de périodes : a (dans le sens des x), b (dans le sens des y), c (dans le sens des z) on peut écrire :

$$g(xyz) = g(x + h\vec{a},\ y + k\vec{b},\ z + \ell\vec{c})$$

ou encore : $g(xyz) = \sum_{h}\sum_{k}\sum_{\ell} f(x - h\vec{a},\ y - k\vec{b},\ z - \ell\vec{c})$

qui exprime qu'elle est formée par la répétition tripériodique de la même fonction f (xyz).

Si cette fonction s'étend sur un domaine plus petit ou au plus égal au volume $(\vec{a} \wedge \vec{b}) \times \vec{c}$, on l'appelle fonction du motif. Le polyèdre est le motif de la structure cristalline de Bravais.

1) NOEUDS : Tout point de l'espace dont les coordonnées sont : $h\vec{a}$, $k\vec{b}$, $\ell\vec{c}$, est appelé un noeud du réseau, et est désigné par la notation h k ℓ sans parenthèse. L'origine est 000 ; si les coordonnées sont négatives, ce sera $\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{\ell}$.

2) MAILLE : Les trois premiers noeuds sur les axes x, y, z - noeuds 100, 010, 001 - déterminent, avec l'origine, un parallélépipède. Les sommets de ce parallélépipède sont :

000 100 010 001
110 101 011 111

C'est la maille du réseau de Bravais : Elle le caractérise entièrement. Elle n'est pas différente de la molécule intégrante parallélépipède d'Haüy (fig. 53).

Comme le réseau est construit de mailles juxtaposées, la symétrie du réseau est donc une symétrie de parallélépipède :

Il y a sept types de mailles parallélépipèdes, il y a donc sept types de réseaux.

Ce sont les sept systèmes cristallins.

Dans un réseau, à chaque noeud correspond une maille ; le volume imparti à chaque noeud est donc celui d'une maille : $(\vec{a} \wedge \vec{b}) \times \vec{c}$.

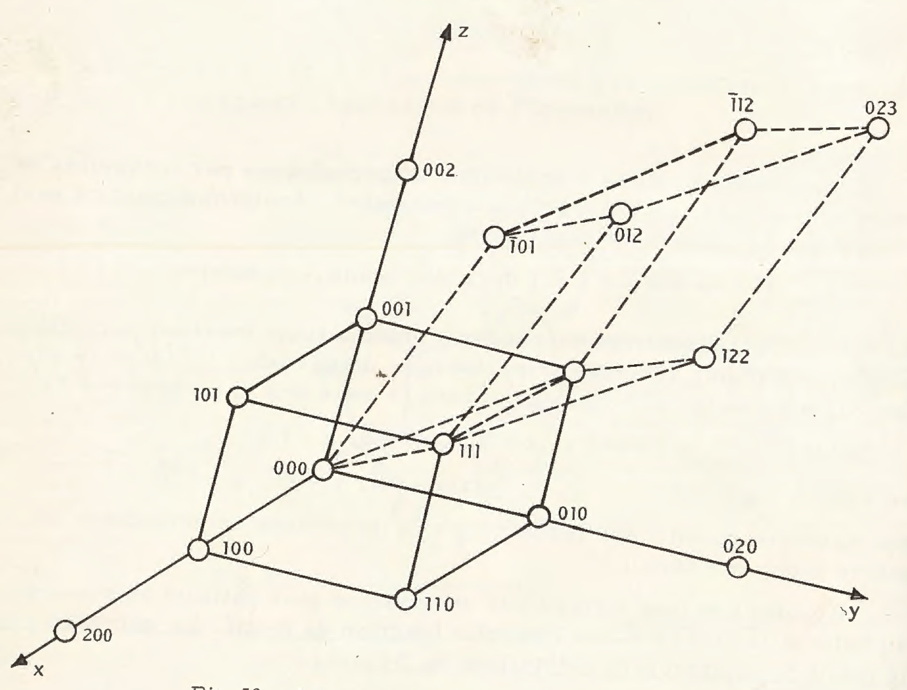


Fig. 53. - 2 mailles simples du réseau de la fig. 48

Inversement, à chaque maille correspond un seul noeud. En effet chacun des huit noeuds qui occupent les sommets de la maille, est partagé entre huit mailles jointives : chacun ne compte que pour le 1/8 de noeud dans la maille considérée.

On peut, dans un même réseau, définir un grand nombre de mailles (parallélépipèdes passant par huit noeuds voisins). Toutes ces mailles seront équivalentes et auront même volume, à condition qu'elles ne correspondent, qu'à un seul noeud. Il n'y aura aucun autre noeud à l'intérieur du parallélépipède limité par huit noeuds voisins.

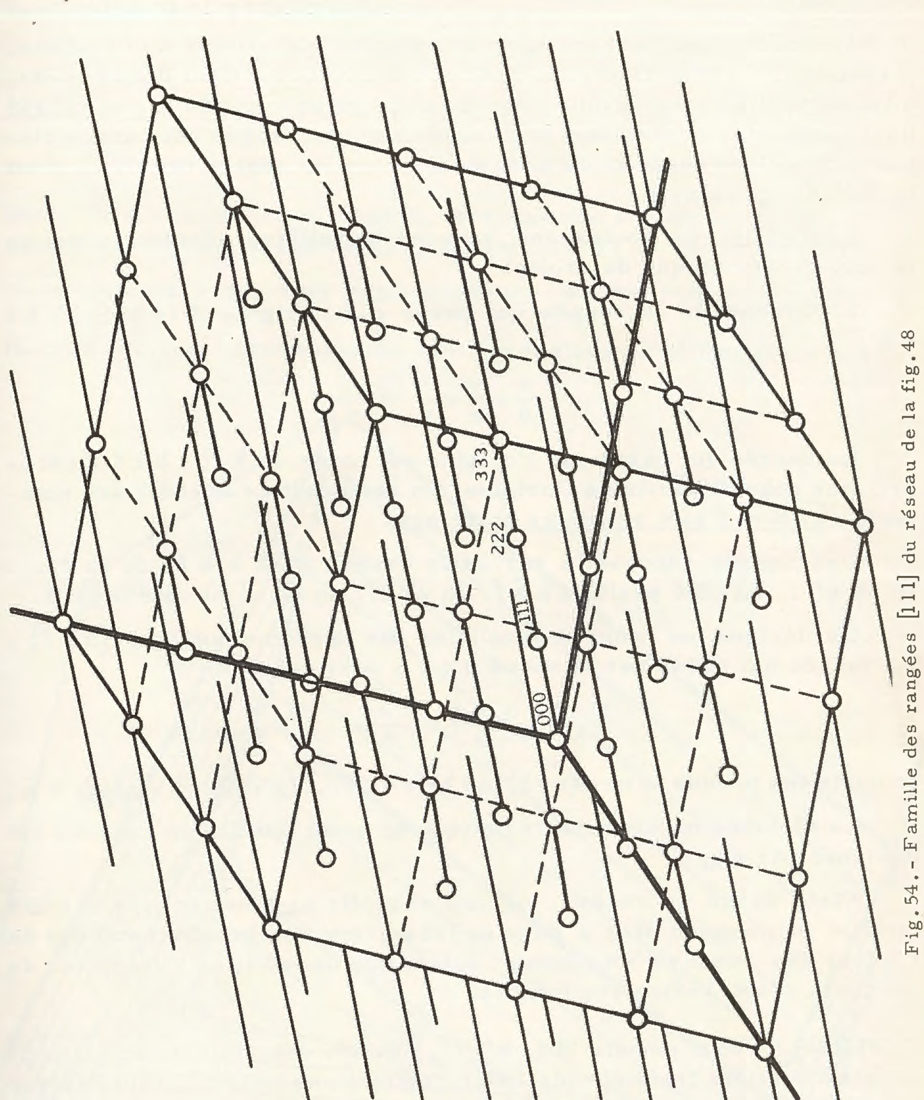


Fig. 54. - Famille des rangées [111] du réseau de la fig. 48

On peut délimiter d'autres mailles plus volumineuses : ce sont des mailles multiples (nous en verrons dès exemples page 117).

3) RANGÉES : Deux noeuds p' q' r', p'' q'' r'' déterminent une droite, il résulte de la tripériodicité, que, si une droite contient deux noeuds, elle en contient une infinité, équidistants entre eux. C'est une <u>rangée du réseau</u>. L'équidistance des noeuds sur une rangée est caractéristique de cette rangée et de toutes celles qui lui sont parallèles : c'est <u>la distance nodale</u>.

<u>La famille</u> de toutes les rangées parallèles identiques est un faisceau bipériodique de droites :

L'équation de la rangée qui passe par l'origine et le noeud h k ℓ est :

$$\frac{x}{h} = \frac{y}{k} = \frac{z}{\ell}$$

La rangée qui passe par l'origine est notée :[h k ℓ] , h k ℓ étant le premier noeud à partir de l'origine. On reconnaît ce noeud à ses notations : <u>h, k et ℓ sont premiers entre eux</u>.

Les noeuds successifs sur cette rangée sont h k ℓ, 2h 2k 2ℓ... nh nk nℓ... du côté positif ; $\bar{h}$ $\bar{k}$ $\bar{\ell}$, 2$\bar{h}$ 2$\bar{k}$ 2$\bar{\ell}$, n$\bar{h}$ n$\bar{k}$ n$\bar{\ell}$ du côté négatif.

On désigne les rangées parallèles par la même notation :[h k ℓ] . La rangée qui passe par le noeud p q r a pour équation :

$$\frac{x - p}{h} = \frac{y - q}{k} = \frac{3 - \ell}{\ell}$$

et porte les noeuds : p q r; (p + h) (q + k) (r +).... (p + nh) (q + nh) (r + n)

La distance nodale caractéristique de cette famille de rangées est désignée par $n_{hk\ell}$.

Etant donné un réseau, on peut répartir <u>tous</u> ses noeuds sur une famille de rangées il y a donc un très grand nombre de manières de classer les noeuds d'un réseau : autant que de familles différentes de rangées, c'est-à-dire une infinité.

4) PLANS : Trois noeuds hkℓ, h'k'ℓ', h''k''ℓ'', déterminent un plan. Si un plan contient trois noeuds, il en contient une infinité, répartie sur ce plan comme un réseau bipériodique de points. <u>C'est un plan réticulaire</u> (fig. 55).

Ce réseau bipériodique est caractéristique de ce plan et de tous ceux qui lui sont parallèles. Ces plans parallèles, tous identiques, dérivent les uns des autres par translations le long d'une rangée et forment une famille. Les plans réticulaires d'une même famille sont tous équidistants et cette équidistance caractéristique est <u>la distance réticulaire</u>.

Soit : hoo, oko, ooℓ, les noeuds intersections d'un plan réticulaire avec les axes x, y, z. L'équation de plan est :

$$px + qy + rz = \text{constance}$$

avec :

$$p = \frac{1}{h} \quad q = \frac{1}{k} \quad r = \frac{1}{\ell}$$

(dans le réseau cubique, c'est-à-dire dans un espace cartésien, p q r sont proportionnels aux cosinus directeurs de la normale au plan). Normalement p q r sont <u>rendus entiers</u>, en multipliant $\frac{1}{h}\,\frac{1}{k}\,\frac{1}{\ell}$ par un facteur commun convenable. ce sont les indices de Miller (voir p.45).

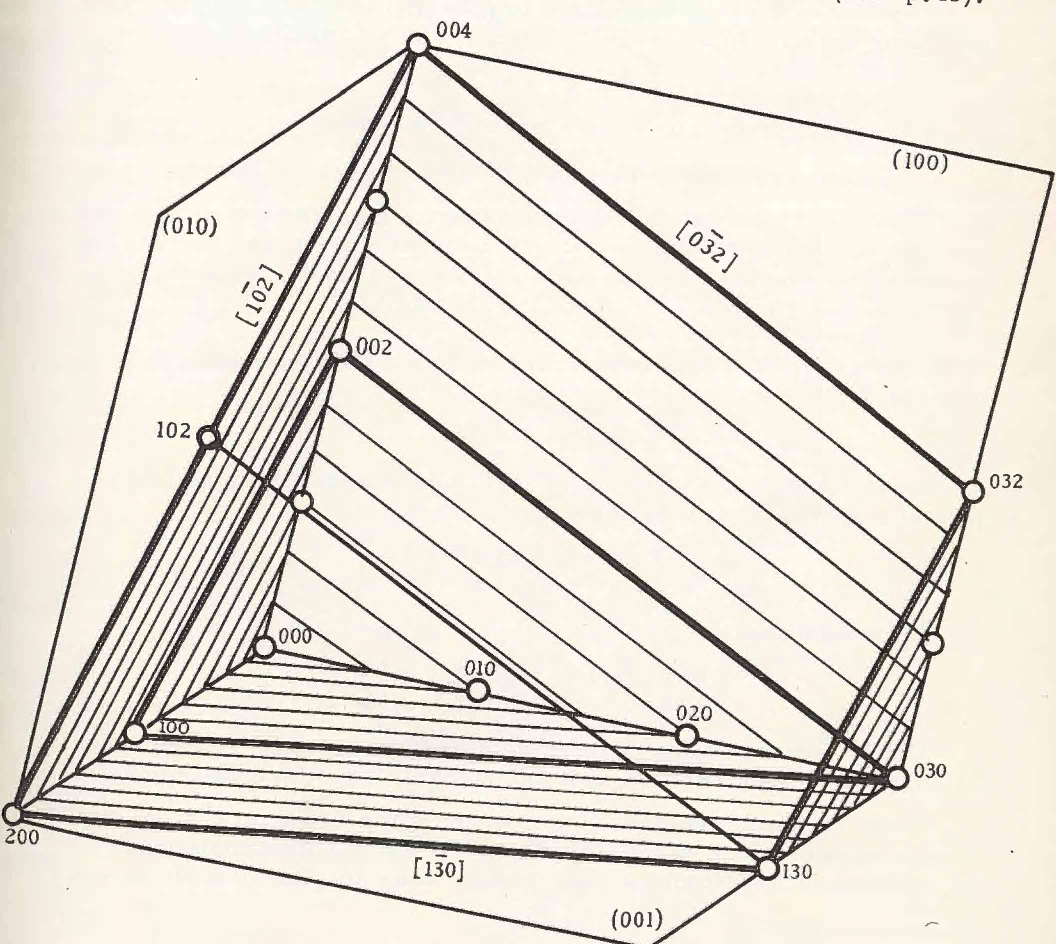


Fig. 55.- Famille des plans (623) du réseau de la fig. 48

Le plan réticulaire passant par l'origine est noté (p q r), (entre parenthèses), ainsi que tous les plans de cette famille. La distance réticulaire caractéristique est désignée par d_{pqr}.

L'équation du plan passant par l'origine est :

$$px + qy + rz = 0$$

p, q, r, étant entiers et premiers entre eux. Celle du premier plan que l'on rencontre à partir de l'origine est alors :

$$px + qy + rz = 1$$

Le plan de rang n a pour équation :

$$px + qy + rz = n$$

Les noeuds h k ℓ contenus dans le plan $(pqr)_0$ de rang zéro (passant par l'origine) sont tous ceux qui satisfont à la relation :

$$ph + qk + r\ell = 0$$

Dans le plan $(pqr)_n$ de rang n, ils doivent satisfaire à :

$$ph + qk + r\ell = n$$

Etant donné un réseau on peut répartir tous ses noeuds sur une famille de plan réticulaires. Il y a donc un très grand nombre de manières de classer les noeuds d'un réseau : autant que de familles différentes de plans, c'est-à-dire une infinité.

5) RANGÉES ET PLANS : Une rangée [h k ℓ] est contenue dans le plan (pqr), si :

$$ph + qk + r\ell = 0$$

Deux rangées : [h'k'ℓ'] et [h''k''ℓ''] déterminent un plan (pqr). p, q et r sont solutions du système :

$$\begin{cases} p h' + qk' + r\ell' = 0 \\ p h'' + qk'' + r\ell'' = 0 \end{cases}$$

La solution est :

$$p = \begin{vmatrix} k' & \ell' \\ k'' & \ell'' \end{vmatrix} \quad q = \begin{vmatrix} \ell' & h' \\ \ell'' & h'' \end{vmatrix} \quad r = \begin{vmatrix} h' & k' \\ h'' & k'' \end{vmatrix} *$$

On dit que les deux rangées sont conjuguées dans le plan si les valeurs p q r ainsi obtenues sont des nombres premiers entre eux.

Deux rangées conjuguées forment les côtés $\vec{n}_{h'k'\ell'}$ et $\vec{n}_{h''k''\ell''}$ d'un parallélogramme. Ce parallélogramme est une maille simple plane de la répartition bipériodique des noeuds dans le plan (p q r). Il y a

* Déterminant : $\begin{vmatrix} k' & l' \\ k'' & l'' \end{vmatrix} = k'\,l'' - l'\,k''$

évidemment un grand nombre de mailles planes équivalentes, dans le plan (p q r). Chacune correspond à un seul noeud et par conséquent elles ont toutes même surface S_0 (aire du plan).

On appelle densité réticulaire du plan (pqr) la valeur $1/S_0$: c'est à dire le nombre de noeuds par unité de surface.

La densité réticulaire est proportionnelle à la distance réticulaire. S (pqr) est donc aussi caractéristique d'une famille de plan (pqr) que l'est la distance réticulaire d (pqr).

En effet découpons un cube dans le cristal, en prenant pour base un plan réticulaire (pqr), soit N le nombre de noeuds (molécules par cm³:

$$N = S_0\,(pqr)\ .\ n_{pqr}$$

n_{pqr} est le nombre de plans pqr empilés sur 1 cm de hauteur : $n_{pqr} = 1/d_{pqr}$ donc $S_0(pqr) = N.\ d_{pqr}$, N est une constante pour un cristal donné.

On appelle rangée conjuguée à un plan (pqr), une rangée [h k ℓ] passant par l'origine et un noeud h k ℓ du plan (pqr) de rang I. Il faut donc que les valeurs de h, k, ℓ, satisfassent à la relation :

$$ph + qk + r\ell = 1$$

$n_{hk\ell}$ est alors une des translations par lesquelles on passe d'un plan $(pqr)_m$ au plan $(pqr)_{m+1}$ (fig. 56).

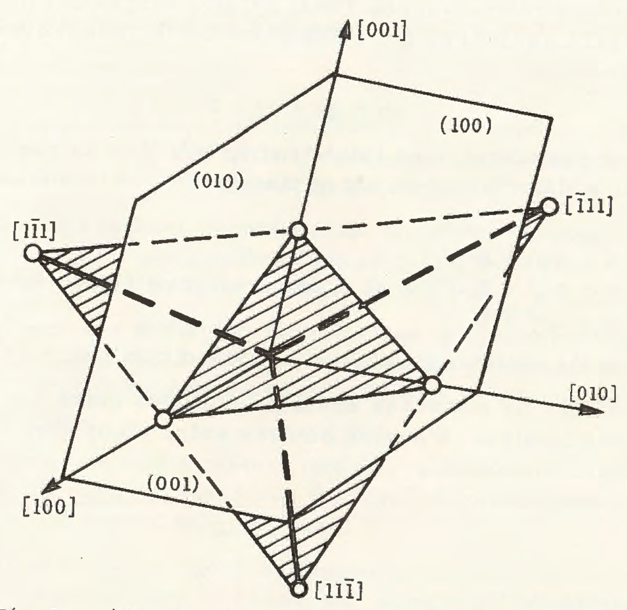


Fig. 56. - Plan $(111)_1$ du réseau de la fig. 48 avec quelques rangées conjuguées à ce plan : [100] [010] [001] [1̄11] [11̄1] [111̄]

Les trois rangées $[h\ k\ \ell]$ $[h'\ k'\ \ell']$ $[h''\ k''\ \ell'']$ sont trois rangées conjuguées et les neuf indices sont reliés par la relation :

$$\begin{vmatrix} h & k & \ell \\ h' & k' & \ell' \\ h'' & k'' & \ell'' \end{vmatrix} = 0 \quad *$$

Les vecteurs $n_{hk\ell}$, $n_{h'k'\ell'}$, $n_{h''k''\ell''}$ sont les côtés d'un parallélépipède, et ce parallélépipède est l'une des mailles simples du réseau tripériodique.

6) ZONES : Un plan (pqr) contient la rangée $[hk\ell]_o$ si :

$$ph + qk + r\ell = 0$$

Deux plans (p' q' r') et (p'' q'' r'') se coupent suivant une rangée $[h\ k\ \ell]$ contenue dans les deux plans : h k ℓ sont les valeurs qui satisfont au système :

$$\begin{cases} p'h + q'k + r'\ell = 0 \\ p''h + q''k + r''\ell = 0 \end{cases}$$

la solution est :

$$h = \begin{vmatrix} q' & r' \\ q'' & r'' \end{vmatrix} \quad k = \begin{vmatrix} r' & p' \\ r'' & p'' \end{vmatrix} \quad \ell = \begin{vmatrix} p' & q' \\ p'' & q'' \end{vmatrix}$$

On appelle zone de plans réticulaires, l'ensemble des plans qui passent par une même rangée $[hk\ell]$. Cette rangée est définie comme l'axe de zone. Les indices p q r des plans de la zone doivent satisfaire à la relation :

$$ph + qk + r\ell = 0$$

Si l'on connaît deux plans (p'q'r') et (p''q''r'') de la zone $[h\ k\ \ell]$, on peut toujours déterminer un autre plan (p q r) de la même zone par la relation :

$$\begin{aligned} p &= Ap' + B\,p'' \\ q &= Aq' + B\,q'' \quad \text{A et B entiers, positifs ou négatifs} \\ r &= ar' + B\,r'' \end{aligned}$$

En effet ils satisferont encore à la condition : $ph + qk + rl = o$

Les calculs de distances nodales, d'angles entre les rangées, de distances réticulaires, d'angles dièdres entre plans sont indiqués dans l'annexe II et l'annexe III.

---

* Déterminant $\begin{vmatrix} h & k & l \\ h' & k' & l' \\ h'' & k'' & l'' \end{vmatrix} = h\,k'\,l' - k\,l'\,h'' + l\,h'\,k'' - h''\,k'\,l - k'\,l'\,h - l''\,h'\,k$

CHAPITRE VIII

RELATIONS ENTRE MOLÉCULE POLYÉDRIQUE ET RÉSEAU DE BRAVAIS

A. - EXPLICATION DES MÉRIÉDRIES - CLASSES CRISTALLINES

Les molécules de Bravais possèdent une symétrie de polyèdre. Par leur intéraction physique ces molécules se disposent parallélement les unes aux autres sur les noeuds du réseau.

Par cette intéraction physique, la symétrie du réseau doit être liée à celle des molécules polyédriques : les relations de symétrie doivent vérifier le principe de Curie.

Il n'y a aucune difficulté tant que les polyèdres n'ont que des symétries d'ordre 2, 3, 4 ou 6 : si le polyèdre possède lui-même une symétrie de parallélépipède le réseau aura la même symétrie : c'est un cas d'holoédrie.

Si le polyèdre a une symétrie inférieure à celle d'un parallélépipède, le réseau aura la symétrie de parallélépipède immédiatement supérieure : c'est un cas de mériédrie.

En raisonnant de la sorte on établit la classification des formes minérales en trente deux classes de symétrie, réparties en sept systèmes de réseau.

Groupe (polyèdres)	Schéma de symétrie	Symétrie de groupe	Degré de symét.	Classe de formes cristall.	Système (réseau)
N° 21		$3A_4\ 4A_3\ 6A'_2$ / $3M\ \ 6M'$ C	48	holoédrie	cubique
N° 20		$3A_4 4A_3\ 6A'_2$ / - - -	48	hémiédrie énantiomorphe	cubique
N° 19		$3\bar{A}_4\ 4A_3$ - / - $6M'$ -	24	hémiédrie tétraédrique	cubique
N° 18		$3A_2\ 4A_3$ - / $3M$ - C	24	hémiédrie centrée	cubique
N° 17		$3A_2\ 4A_3$ - / - - -	12	tétartoédrie énantiomorphe	cubique

Groupe (polyèdres	Schéma de symétrie	Symétrie de groupe	Degré de symét.	Classe de formes cristall.	Système (réseau)
N° 9 (2n = 6)		$A_6\ 3A'_2\ 3A''_2$ / $M\ 3M'\ 3M''$ C	24	holoédrie	hexagonal
N° 7 (2n = 6)		$A_6\ 3A'_2\ \ 3A''_2$ / - - -	12	hémiédrie énantiomorphe	hexagonal
N° 8 (2n = 6)		A_6 - / - $3M'\ \ 3M''$ -	12	hémiédrie pyramidale	hexagonal
N° 6 (2n = 6)		A_6 - / M - C	12	hémiédrie centrée	hexagonal
N° 11 (2n = 6)		$\bar{A}_6\ 3A'_2$ - / - $3M''$ -	12	hémiédrie triangulaire	hexagonal
N° 10 (2n = 6)		$\bar{A}_6$ - / - - -	6	tétartoédrie triangulaire	hexagonal
N° 5 (2n = 6)		A_6 - / - - -	6	tétartoédrie énantiomorphe	hexagonal

Groupe (polyèdres)	Schéma de symétrie	Symétrie de groupe	Degré de symét.	Classe de formes cristall.	Système (réseau)
N° 9 (2n = 4)		$A_4\ 2A'_2\ 2A''_2$ $M\ 2M'\ 2M''$ } C	16	holoédrie	quadra-tique
N° 7 (2n = 4)		$A_4\ 2A'_2\ 2A''_2$ - - } -	8	hémiédrie énantiomorphe	quadra-tique
N° 8 (2n = 4)		A_4 - - $2M'\ 2M''$ } -	8	hémiédrie pyramidale	quadra-tique
N° 6 (2n = 4)		A_4 - M - } -	8	hémiédrie centrée	quadra-tique
N° 11 (2n = 4)		$\bar{A}_4\ 2A'_2$ - $2M''$ } -	8	hémiédrie sphénoédrique	quadra-tique
N° 10 (2n = 4)		$\bar{A}_4$ - - - } -	4	tétartoédrie sphénoédrique	quadra-tique
N° 5 (2n = 4)		A_4 - - - } -	4	tétartoédrie énantiomorphe	quadra-tique

Groupe (polyèdres)	Schéma de symétrie	Symétrie de groupe	Degré de symét.	Classe de formes cristall.	Système (réseau)
N° 16 (2n+1=3)		$A_3\ 3A_2$ $3M$ } C	12	holoédrie	rhom-boédri-que
N° 14 (2n+1=3)		$A_3\ 3A_2$ - } -	6	hémiédrie énantiomorphe	rhom-boédri-que
N° 15 (2n+1=3)		A_3 - $3M$ } C	6	hémiédrie pyramidale	rhom-boédri-que
N° 13 (2n+1=3)		A_3 - - } C	6	hémiédrie centrée	rhom-boédri-que
N° 12 (2n+1=3)		A_3 - - } -	3	tétartoédrie énantiomorphe	rhom-boédri-que

Groupe (polyèdres)	Schéma de symétrie	Symétrie de groupe	Degré de symét.	Classe de formes cristall.	Système (réseau)
N° 9 (2n = 2)	2'' M M'' 2' 2 M'	$A_2\ A'_2\ A''_2$ M M' M'' } C	8	holoédrie	ortho-rhom-bique
N° 7 (2n = 2)	2'' 2' 2	$A_2\ A'_2\ A''_2$ - - } -	4	hémiédrie énantiomorphe	ortho-rhom-bique
N° 8 (2n = 2)	2 M' M''	A_2 - - M' M'' } -	4	hémiédrie pyramidale	ortho-rhom-bique
N° 6 (2n = 2)	M 2	A_2 - M - } C	4	holoédrie	mono-clini-que
N° 5 (2n = 2) ou N° 3	2	A_2 - - - } -	2	hémiédrie énantiomorphe	mono-clini-que
N° 10 (2n = 2) ou N° 4	M	- - M - } -	2	hémiédrie superposable	mono-clini-que
N° 2	o	- - - - } C	2	holoédrie	tricli-nique
N° 1		- - - - } -	1	hémiédrie	tricli-nique

Ce raisonnement est un défaut dans les cas où le polyèdre possède un axe principal d'ordre plus élevé que 6, ou bien un axe principal d'ordre 5, ou s'il appartient aux groupes décemternaires.

La théorie actuelle de la structure des cristaux, lève cette difficulté ; nous verrons que si l'on remplace la notion trop géométrique de molécule polyèdrique, par celle de motif atomique, il n'y a pas lieu de faire entrer en ligne de compte de tels éléments de symétrie qui ne peuvent pas être symétries de motif.

Un cas-limite est cependant intéressant : si la molécule "polyédrique" possède un axe principal "d'ordre infini", c'est-à-dire un axe de révolution, le réseau sera hexagonal : c'est le cas de certaines structures à molécules tournantes, et de certains métaux dont les atomes semblent avoir la symétrie d'un ellipsoïde de révolution (exemple : zinc, nickeline).

Si la molécule possède une infinité d'axes de révolutions, c'est-à dire si elle est sphérique, le réseau sera cubique : c'est le cas de certaines structures à molécules tournantes (N^2 solide), de certains métaux dont l'atome est sphérique (exemple : le cuivre, l'aluminium etc...), de certains sels (exemple NaCl).

Ainsi, dans ces cas, il semble que le réseau ait une symétrie inférieure à celle de la molécule ; toutefois cette symétrie de réseau est la plus élevée, la plus proche de celle de la molécule : axe principal d'ordre 6, si la molécule à un axe de révolution, quatre axes d'ordre 3, si la molécule est sphérique.

Certaines mériédries sont liées à des propriétés physiques remarquables. (Voir livre IV).

Les espèces appartenant aux mériédries (hémi- et tétartoédries) énantiomorphes sont les seules susceptibles de présenter un pouvoir rotatoire pour la lumière. En effet le pouvoir rotatoire a la même symétrie qu'une hélice, ne présente donc ni centre ni plan de symétrie. La structure cristalline, cause de ce phénomène, ne peut donc posséder ni centre ni axe de symétrie (principe de Curie).

De même la piézo, la pyroélectricité, la ferroélectricité sont des propriétés qui ont la symétrie d'un champ électrique et celle-ci est celle d'un cône : un axe "polarisé" de révolution. Ces champs électriques ne peuvent apparaître que dans les structures cristallines qui ne possèdent pas de centre de symétrie, et ils seront maximum dans la direction des axes "polaires", c'est-à-dire d'axes dont les extrémités ne sont pas rendues symétriques par un centre, par un miroir ou par un axe pair perpendiculaire (principe de Curie).

EXEMPLE : Les espèces appartenant à une hémiédrie pyramidale (piézo-électricité dans la direction de l'axe principal), ou à l'hémiédrie énantiomorphe rhomboédrique (piézo-électricité dans la direction d'un axe binaire : cas du quartz) ou à une tétartoédrie à axe principal.

B. - DESCRIPTION DES FORMES MÉRIÈDRES

Pour décrire ces formes, nous les ferons dériver des formes holoèdres déjà décrites.

Les orientations des faces par rapport aux axes cristallographiques restent ce qu'elles étaient dans l'holoédrie, mais les lois de répétition des faces sont modifiées puisque certains éléments de symétrie de l'holoédrie ont disparu dans la mériédrie considérée : les formes sont modifiées. Ainsi la "troncature générale" correspond à un polyèdre dont le nombre de faces est égal au degré de symétrie : dans l'holoédrie ce sera un polyèdre à s faces, dans une hémiédrie la forme correspondante n'aura que $\frac{1}{2}$ s faces, et dans une tétartoédrie, $\frac{1}{4}$ s faces seulement.

Toutefois, certaines formes particulières se conservent : celles qui correspondent à des troncatures perpendiculaires aux éléments de symétrie qui ont disparu ; en effet dans l'holoédrie, une telle troncature se répète en elle-même, comme si déjà l'élément de symétrie n'existait pas.

C'est le cas de la "forme primitive" elle-même : une forme cubique n'est caractéristique que du système ; elle peut correspondre à n'importe quelle structure cubique : holoédrique, hémiédrique ou tétartoédrique.

Nous ne décrirons pas les nombreuses formes que l'on peut rencontrer dans chacune des 32 classes cristallines. Les planches I à VII montrent différents types simples, mais la connaissance de ces formes et de leurs combinaisons ne peut s'acquérir que par l'étude de modèles, en général des modèles en bois, ou par la construction de modèles en carton.

SYSTÈME CUBIQUE
HOLOÉDRIE

PLANCHE I_1

cube forme p notation (100)	octaèdre forme a^1 notation (111)	dodécaèdre rhomboïdal forme b^1 notation (110)
trapézoèdre forme a^2 notation (112)	octaèdre pyramidé forme $a^{\frac{1}{2}}$ notation (221)	cube pyramidé forme b^2 notation (120)
hexoctaèdre forme $b^{\frac{1}{1}}\ b^{\frac{1}{2}}\ b^{\frac{1}{3}}$ notation (123)	cristal du cuprite ($Cu\ O$) forme $a^1\ b^1$	cristal de grenat $Ca_3\ Al_2\ (Si\ O_4)_3$ forme $b^1\ a^2$

$$\left.\begin{array}{l} 4A_3\quad 3A_4\quad 6A'_2 \\ 3M\quad 6M' \end{array}\right\} C$$

PLANCHE I_2

SYSTÈME CUBIQUE
HÉMIÈDRIE ÉNANTIOMORPHE

cube p (100)	octaèdre régulier a^1 (111)	dodécaèdre rhomboïdal b^1 (110)
trapézoèdre a^2 (112)	octaèdre pyramidé $a^{\frac{1}{2}}$ (221)	cube pyramidé b^2 (120)
gyroèdre $\frac{1}{2}(b^{\frac{1}{1}}\ b^{\frac{1}{2}}\ b^{\frac{1}{3}})$	gyroèdre inverse	forme p, $\frac{1}{2}(b^{\frac{1}{1}}\ b^{\frac{1}{2}}\ b^{\frac{1}{3}})$

$4\ A_3\quad 3A_4\quad 6A_2^1$

PLANCHE I_3

SYSTÈME CUBIQUE
HÉMIÈDRIE TÉTRAÈDRIQUE

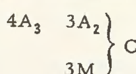
cube p (100)	tétraèdre régulier $\frac{1}{2}a^1$ (111)	dodécaèdre rhomboïdal b^1 (110)
tétraèdre pyramidé $\frac{1}{2}a^2$ (112)	dodécaèdre trapézoïdal $\frac{1}{2}a^{\frac{1}{2}}$ (221)	cube pyramidé b^2 (120)
héxatétraèdre $\frac{1}{2}(b^{\frac{1}{p}}\ b^{\frac{1}{q}}\ b^{\frac{1}{2}})$	forme $\frac{1}{2}(a^1)\frac{1}{2}(a^x)$ $x < 1$	forme $\frac{1}{2}(a^1)\frac{1}{2}(a^{\frac{1}{2}})$

$4A_3\quad 3\overline{A}_4\quad 6M'$

PLANCHE I_4

SYSTÈME CUBIQUE
HÉMIÈDRIE CENTRÉE

cube p (100)	octaèdre a^1 (111)	dodécaèdre rhomboïdal b^1 (110)
trapézoèdre a^2 (112)	octaèdre pyramidé $a^{\frac{1}{2}}$ (221)	dodécaèdre pentagonal $\frac{1}{2} b^2 = (120)$ pyritoèdre)
diploèdre $\frac{1}{2} (b^{\frac{1}{1}} b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{3}})$	faux icosaèdre $a^1 \ \frac{1}{2} b^2$	forme a $\frac{1}{2} (b^{\frac{1}{1}} b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{3}})$



$4A_3 \quad 3A_2$ } C
3M



SYSTÈME CUBIQUE
TÉTARTOÈDRIE ÉNANTIOMORPHE

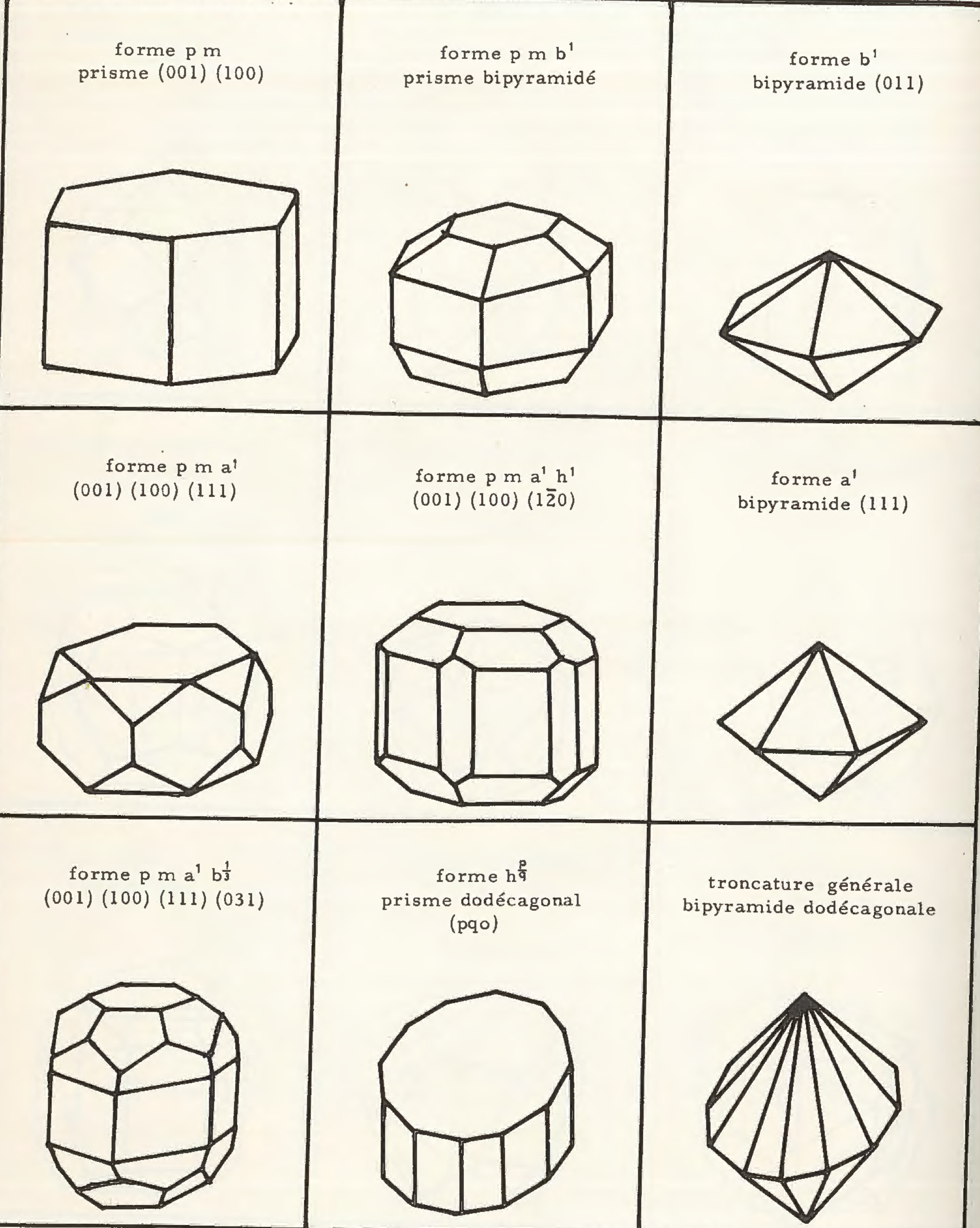
PLANCHE I_5

cube p (100)	octaèdre régulier $\frac{1}{2} a^1$ (111)	dodécaèdre rhomboïdal b^1 (110)
tétraèdre pyramidé $\frac{1}{2} a^2$ (112)	dodécaèdre trapézoïdal $\frac{1}{2} a^{\frac{1}{2}}$ (221)	dodécaèdre pentagonal $\frac{1}{2} b^2$ (120)
dodécaèdre pentagonal tétraédrique $\frac{1}{2} (b^{\frac{1}{1}} b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{3}})$	dodécaèdre pentagonal tétraédrique inverse	forme p $\frac{1}{2} b^2 \ \frac{1}{2} a^1$

$4A_3 \quad 3A_2$

PLANCHE II_1

HOLOÉDRIE HÉXAGONALE



$\left.\begin{matrix} A6 & 3A'_2 & 3A''_2 \\ M & 3M' & 3M'' \end{matrix}\right\} C$

SYSTÈME HÉXAGONAL
HÉMIÈDRIE ÉNANTIOMORPHE

PLANCHE II_2

forme p m (001) (100)	prisme p m et pyramides b^m	bipyramide hexagonale b^1
forme p m d^1 (001) (100) ($\bar{2}$11)	forme p m h^1 b^1 (001) (100) ($\bar{2}$10) (101)	bipyramide hexagonale a^1
forme p m $\frac{1}{2}$(pqr)	prisme dodécagonal semi-régulier h^m	trapézoèdre hexagonal $\frac{1}{2}$(pqr)

A_6 $3A'_2$ $3A''_2$

PLANCHE II_3

SYSTÈME HÉXAGONAL
HÉMIÈDRIE CENTRÉE

forme p m (001) (100)	forme p m b^1 (001) (100) (101)	bipyramide hexagonale b^1 (101)
forme p m a^1 (001) (100) ($\bar{2}$10)	forme p m h^1 a^1 (001) (100) ($\bar{2}$10) ($\bar{2}$11)	bipyramide hexagonale a^1 ($\bar{2}$11)
forme p m a^1 $\frac{1}{2}h^m \frac{1}{2}$(pqr)	prisme p m $\frac{1}{2}h^m$ (001) (100) (pqo)	bipyramide hexagonale $\frac{1}{2}$(pqr)

A6 } C
M }

PLANCHE II_4

SYSTÈME HÉXAGONAL
HÉMIÈDRIE PYRAMIDALE

forme p m (001) (100)	forme p m $\frac{1}{2}b^1$ (001) (100) (101)	pyramide hexagonale $\frac{1}{2}b^1$ (101)
forme p m $\frac{1}{2}a^1$ (001) (100) ($\bar{2}$11)	cristal de Cd S (greenockite) zone <p,m>	pyramide hexagonale $\frac{1}{2}a^1$ ($\bar{2}$11)
forme p m $\frac{1}{2}a^1$ $\frac{1}{2}b^1$ (001) (100) ($\bar{2}$1$\bar{1}$) (101)	prisme dodécagonal semi-régulier h^m	pyramide dodécagonale semi-régulière $\frac{1}{2}$(pqr),

A_6
3M' 3M''

PLANCHE II_5

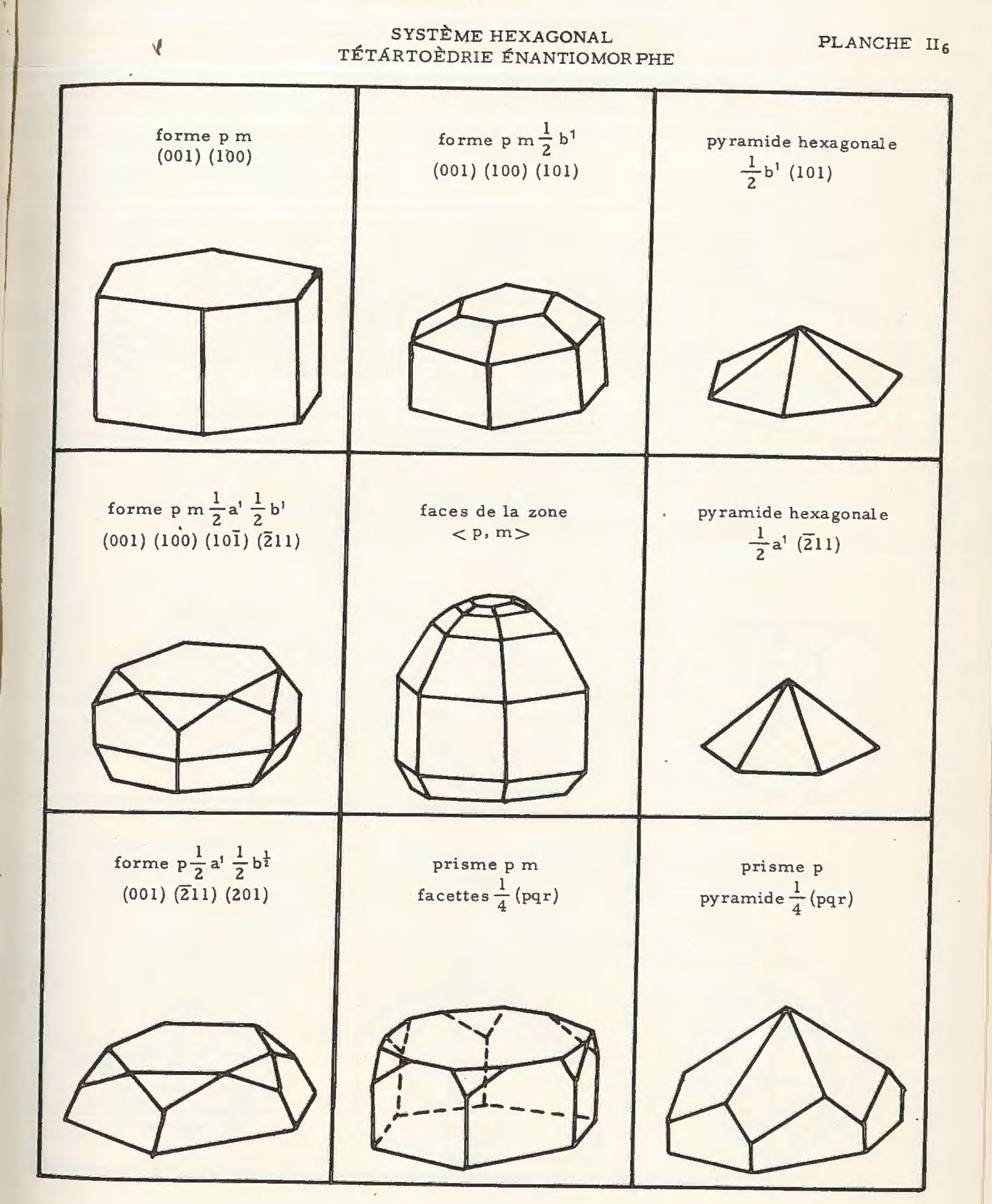
SYSTÈME HEXAGONAL
HÉMIÈDRIE TRIANGULAIRE

prisme p m (001) (100)	prisme p $\frac{1}{2}$h' (001) ($\bar{2}$10)	bipyramide hexagonale b' (101)
forme p m $\frac{1}{2}$a' (001) (100) ($\bar{2}$11)	forme p m $\frac{1}{2}$h' b' (001) (100) ($\bar{2}$10) (101)	bipyramide triangulaire $\frac{1}{2}$a'
bipyramide 9 faces b' $\frac{1}{2}$a'	prisme 9 faces m $\frac{1}{2}$h'	bipyramide hexagonale semi-régulière $\frac{1}{2}$(pqr)

$\bar{A}_6$ $3A'_2$ 3M''

SYSTÈME HEXAGONAL
TÉTARTOÈDRIE ÉNANTIOMORPHE

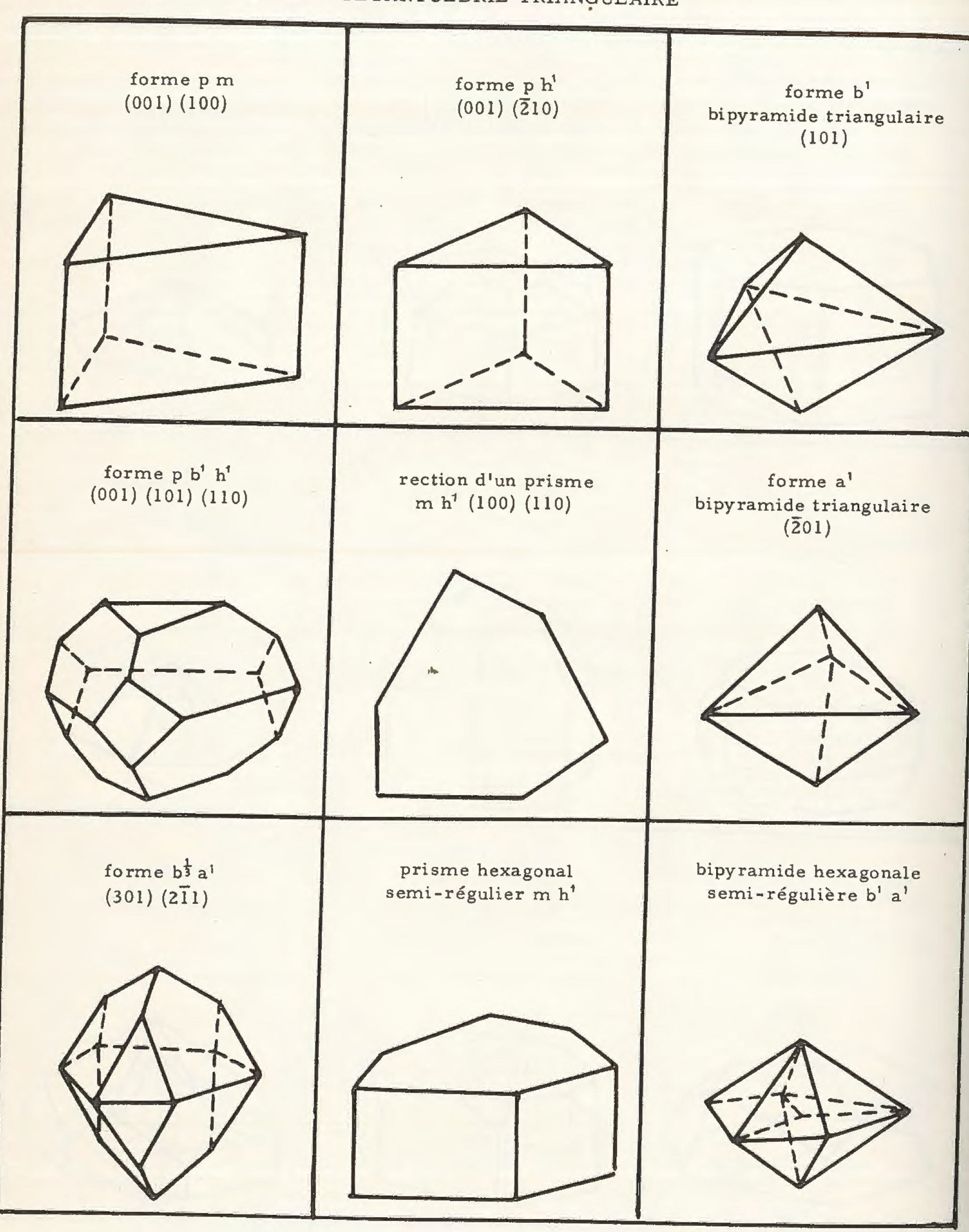
PLANCHE II_6



A_6

PLANCHE II_7

SYSTÈME HEXAGONAL
TÉTARTOÈDRIE TRIANGULAIRE



A_6

HOLOÈDRE QUADRATIQUE

PLANCHE III_1

forme p m prisme (001) (100)	forme m $b^{\frac{r}{q}}$ (100) (0qr)	forme m $a^{\frac{q}{p}}$ (100) (ppq)
forme a^1 $b^{>1}$ (111) (oqr) $q < r$	forme a^1 b^1 (111) (011)	forme a^1 $b^{<1}$ (111) (oqr) $q > r$
forme m h^1 a^1 b^1 (100) (110) (111) (011)	bipyramide octogonale semi-régulière (pqr)	forme m $a^{\frac{q}{p}}$ + facettes en zone (100) (ppq) (p+1, pq)

A^4 $2A'_2$ $2A''_2$
M $2M'$ $2M''$

PLANCHE III_2

SYSTÈME QUADRATIQUE
HÉMIÈDRIE ÉNANTIOMORPHE

prisme p m (001) (100)	prisme pyramidé m 6^1 (100) (101)	prisme m (100) bipyramide a^1 (111)
forme a^1 b^3 (111) (103)	forme a^1 b^1 (111) (101)	forme a^1 $b^{\frac{1}{3}}$ (111) (301)
forme a^1 $\frac{1}{2}$ (pqr)	trapézoèdre quadratique $\frac{1}{2}$ (pqr)	forme m a^1 facettes $\frac{1}{2}$ (pqr)

A_4 $2A_2^{\prime}$ $2A_2^{\prime\prime}$

SYSTÈME QUADRATIQUE
HÉMIÈDRIE CENTRÉE

PLANCHE III_3

forme p m prisme (001) (100)	forme m $b^{\frac{r}{q}}$ (100) (oqr)	forme m $a^{\frac{q}{p}}$ (100) (ppq)
forme a^1 $b^{>1}$ (111) (oqr) $q < r$	forme a^1 b^1 (111) (011)	forme a^1 $b^{<1}$ (111) (oqr) $q > r$
forme p $b^{\frac{r}{q}}$ $m^{\frac{1}{2}}$ $h^{\frac{p}{q}}$ (001) (oqr) (100) (pqo)	octaèdre quadratique $\frac{1}{2}$ (pqr)	forme p b^1 $\frac{1}{2}$ (pqr) $\frac{1}{2}$ (p'q'r')

$\left.\begin{matrix} A4 \\ M \end{matrix}\right\}$ C

PLANCHE III_4

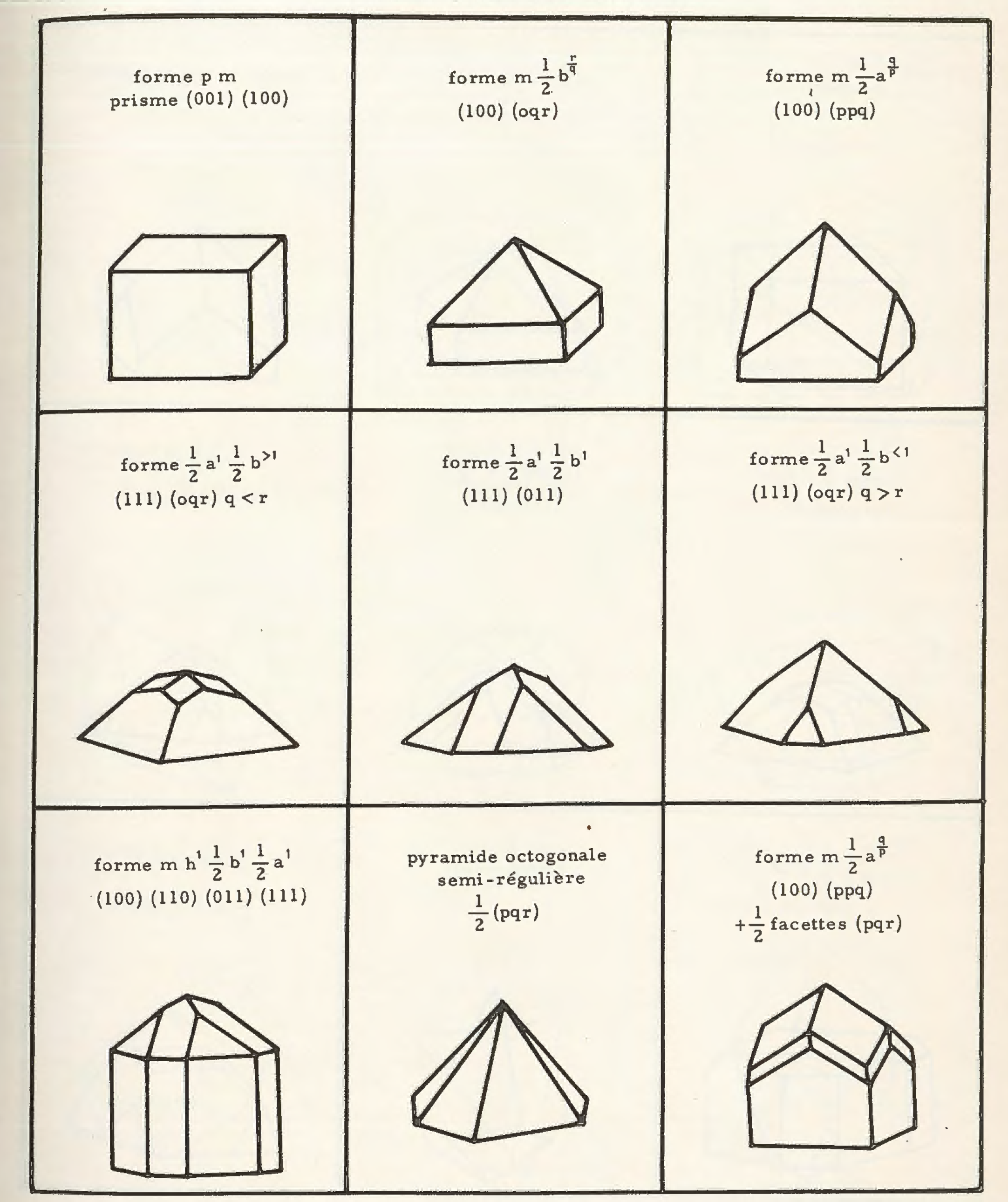
SYSTÈME QUADRATIQUE
HÉMIÉDRIE SPHÉNOÉDRIQUE

forme p m (001) (100)	forme m $b^{\frac{r}{q}}$ (100) (oqr)	forme $\frac{1}{2} a^1$ sphénoèdre (111)
forme $b^1 \frac{1}{2} a^{>1}$ (110) (ppr) $p < r$	forme $b^1 \frac{1}{2} a^1$ (110) (111)	forme $b^1 \frac{1}{2} a^{<1}$ (110) (ppr) $p > r$
forme $b^1 \frac{1}{2}$(pqr)	forme $\frac{1}{2}$(pqr) disphénoèdre	forme m b^r b^m $\frac{1}{2}$(pqr)

$\bar{A}_4$ $4A_2^1$
4M''

SYSTÈME QUADRATIQUE
HÉMIÉDRIE PYRAMIDALE

PLANCHE III_5



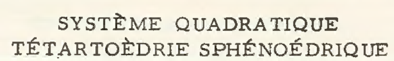
A_4
2M' 2M''

PLANCHE III_6

SYSTÈME QUADRATIQUE
TÉTARTOÉDRIE ÉNANTIOMORPHE

prisme p m (001) (100)	prisme bipyramidé $m \frac{1}{2} b^{\frac{r}{q}}$	prisme m et pyramide $\frac{1}{2} d^{\frac{q}{p}}$
forme $\frac{1}{2} a^1 \frac{1}{2} b^{<1}$ (111) (oqr) $q > r$	forme $\frac{1}{2} a^1 \frac{1}{2} b^{>1}$ (111) (011)	forme $\frac{1}{2} a^1 \frac{1}{2} b^{>1}$ (111) (oqr) $q < r$
forme p m $\frac{1}{2} b^{\frac{r}{q}} \frac{1}{2} h^{\frac{q}{p}}$ (001) (100) (oqr) (pqo)	forme $\frac{1}{4}$(pqr) $\frac{1}{4}$(p'q'r')	forme p $\frac{1}{2} b^m$ $\frac{1}{4}$(pqr) $\frac{1}{4}$(pqr)

A_4



SYSTÈME QUADRATIQUE
TÉTARTOÈDRIE SPHÉNOÉDRIQUE

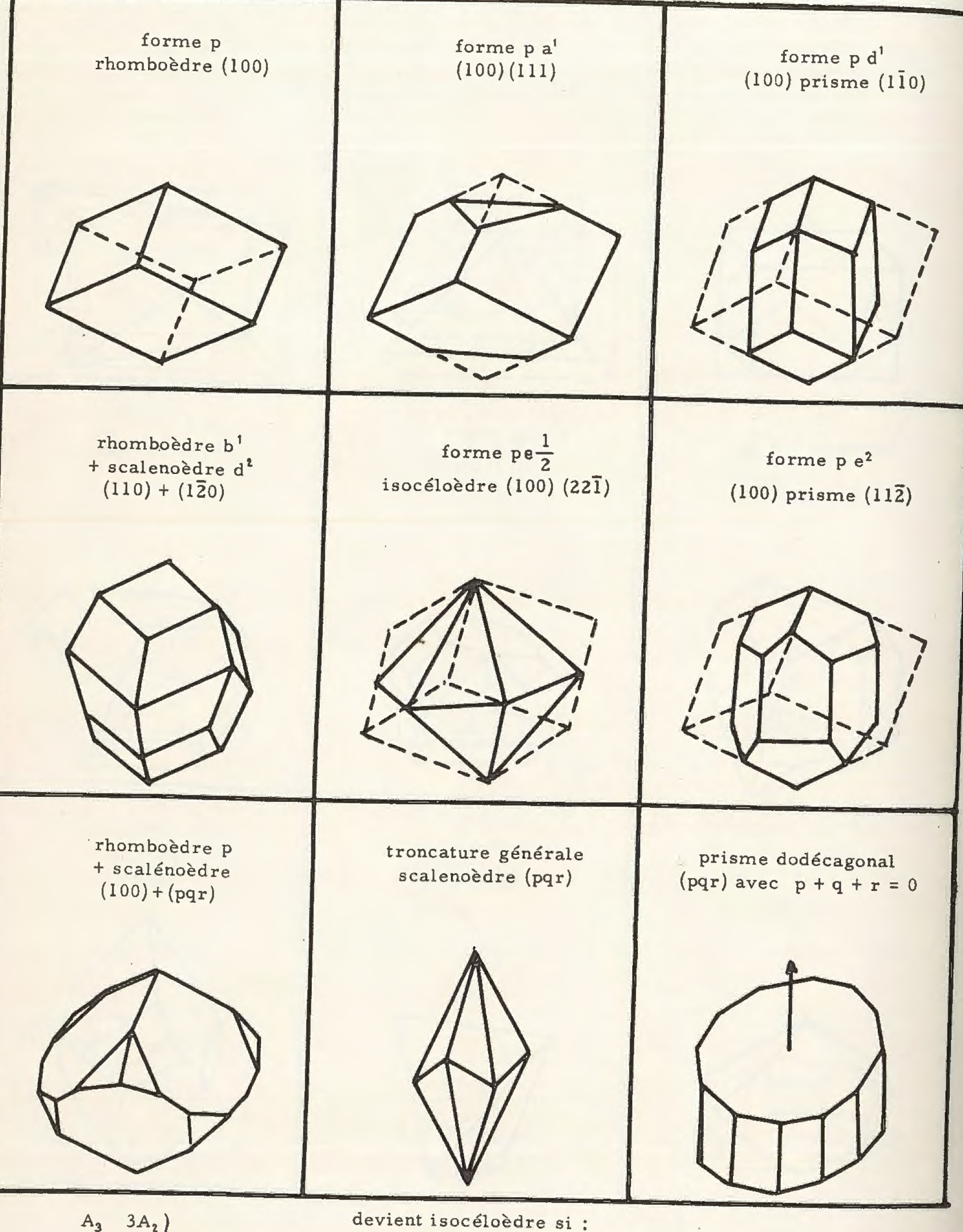
PLANCHE III_7

forme p m prisme (001) (100)	sphénoèdre $\frac{1}{2} b^1$ (021)	sphénoèdre $\frac{1}{2} a^1$ (111)
forme m $\frac{1}{2} b^1 \frac{1}{2} a^{>1}$ (100) (110) (ppr) $p < r$	forme m $\frac{1}{2} b^1 \frac{1}{2} a^1$ (100) (110) (111)	forme m $\frac{1}{2} b^1 \frac{1}{2} a^{<1}$ (100) (110) (ppr) $p > r$
forme $\frac{1}{2} b^m \frac{1}{2} b^n$ $\frac{1}{4}$(pqr)	forme $\frac{1}{4}$(pqr) sphénoèdre	forme m $\frac{1}{2} a^m \frac{1}{2} a^n$ $\frac{1}{4}$(pqr)

$\bar{A}_4$

PLANCHE IV_1

HOLOÉDRIE RHOMBOÉDRIQUE



A_3 $\left.\begin{matrix} 3A_2 \\ 3M \end{matrix}\right\} C$

devient isocéloèdre si :

$$p = \frac{q + r}{2}$$

PLANCHE IV_2

SYSTÈME RHOMBOÉDRIQUE
HÉMIÉDRIE ÉNANTIOMORPHE

forme p (100)	forme p a' (100) (111)	forme p $\frac{1}{2}$d' (100) ($1\bar{1}0$)
forme $\frac{1}{2}d^m$ trapézoèdre ternaire	forme du quartz p $e^{\frac{1}{2}}$ $\frac{1}{2}$(pqr)	forme p e^2
forme p $\frac{1}{2}$ (pqr) facettes trapézoédrales	forme $\frac{1}{2}$ (pqr) trapézoèdre ternaire	forme $\frac{1}{2}$ (pqr) avec p + q + r = 0

A_3 $3A_2$

PLANCHE IV_3

SYSTÈME RHOMBOÉDRIQUE
HÉMIÉDRIE PYRAMIDALE

forme $\frac{1}{2}$ p pyramide triangulaire	forme $\frac{1}{2}$ p $\frac{1}{2}$ a^1 rhomboèdre tronqué	forme $\frac{1}{2}$ p $\frac{1}{2}$ a^1 d^1 (100) $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ $(1\bar{1}0)$
forme $\frac{1}{2}$ b^1 $\frac{1}{2}$ d^2 (110) $(1\bar{2}0)$	forme $\frac{1}{2}$ p $\frac{1}{2}$ $e^{\frac{1}{2}}$ pyramide hexagonale	forme $\frac{1}{2}$ p $\frac{1}{2}$ e^2 prisme triangulaire
forme $\frac{1}{2}$ p $\frac{1}{2}$ (pqr)	forme $\frac{1}{2}$ (pqr) pyramide hexagonale semi-régulière	forme $\frac{1}{2}$ (pqr) avec p + q + r = 0

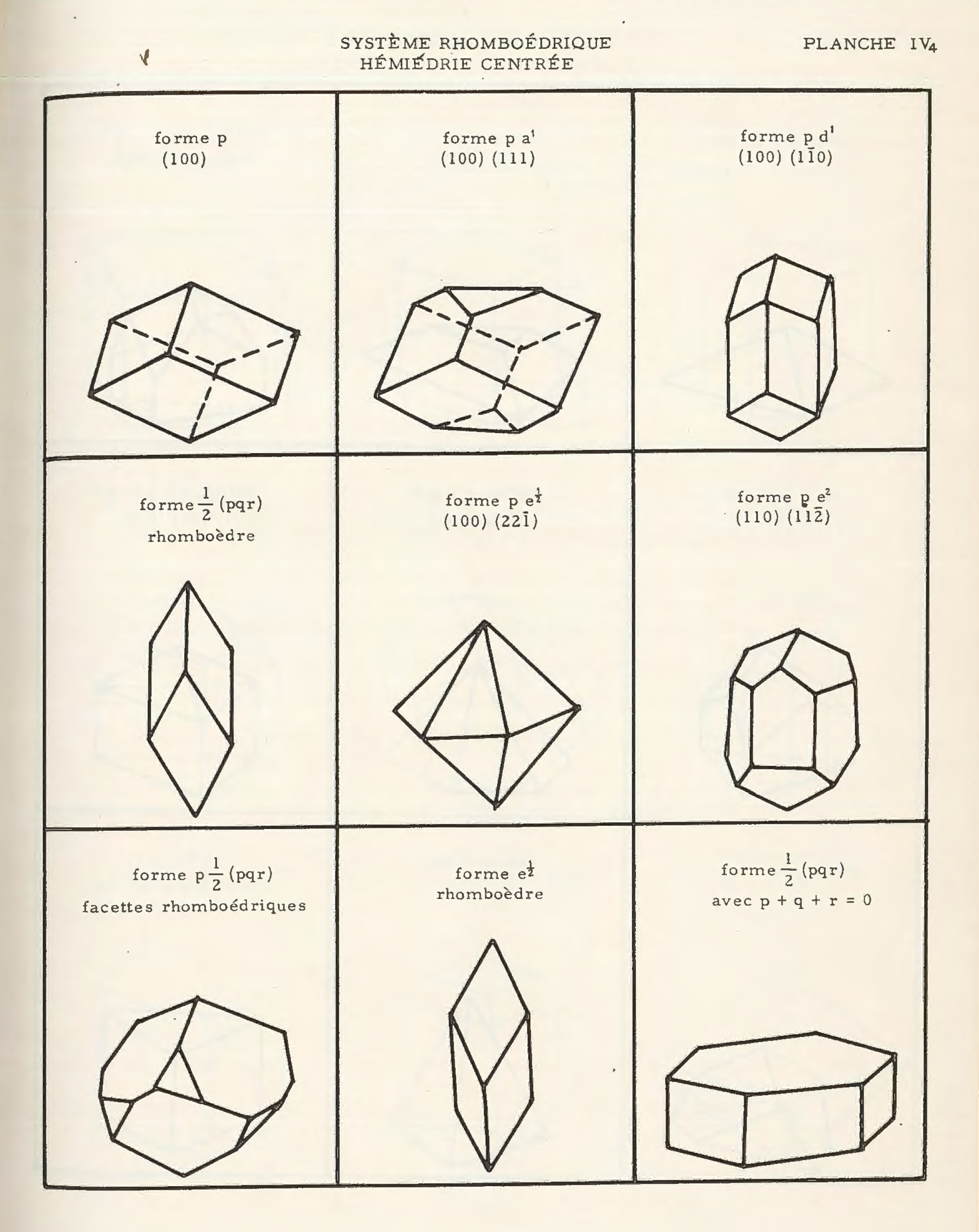


PLANCHE IV$_5$

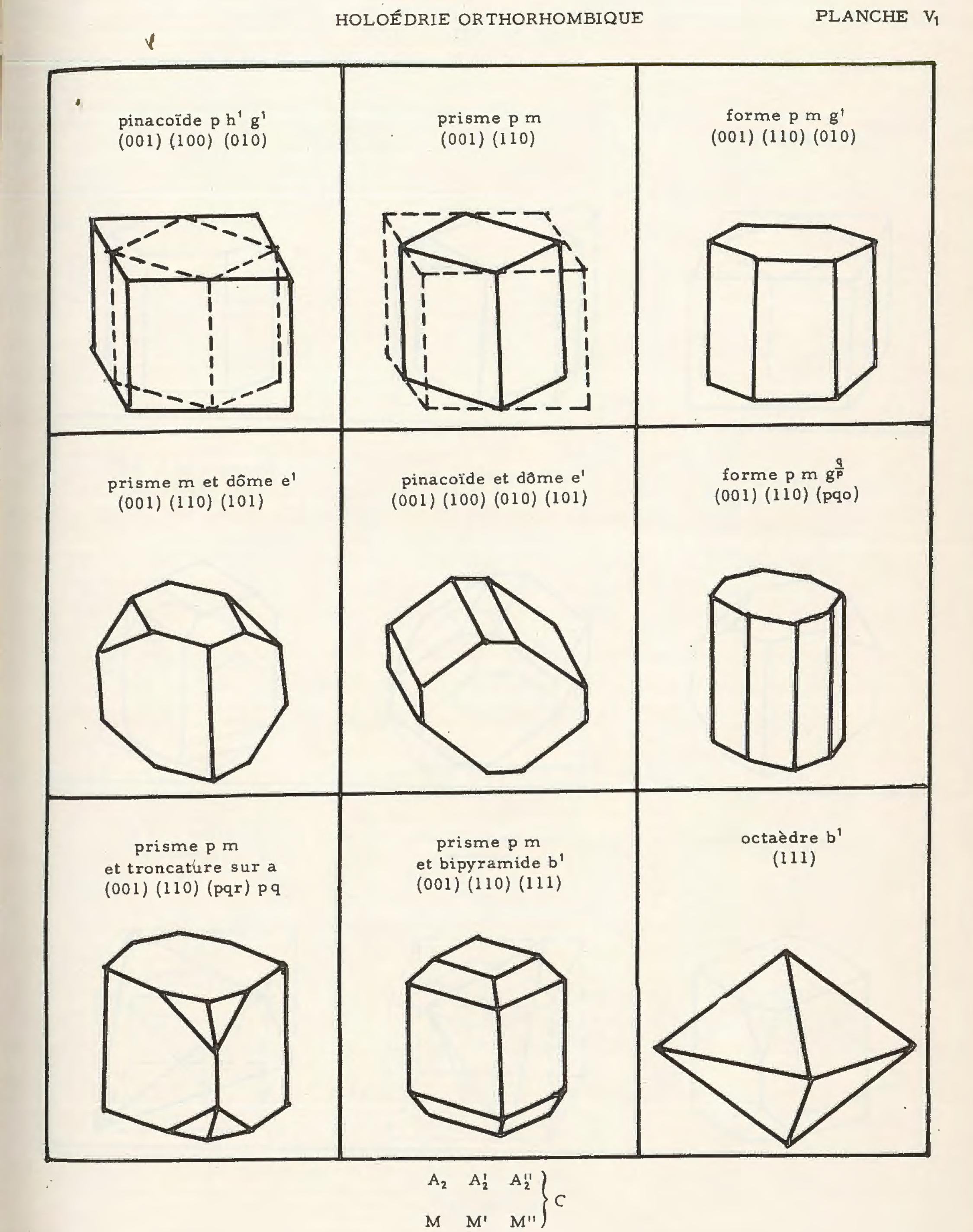
SYSTÈME RHOMBOÉDRIQUE
TÉTARTOÉDRIE ÉNANTIOMORPHE

forme $\frac{1}{2}$ p (100) pyramide triangulaire	forme $\frac{1}{2}$ p a^1 pyramide tronquée	forme $\frac{1}{2}$ p $\frac{1}{2}$ d^1 $\frac{1}{2}$ a^1 (100) $(1\bar{1}0)$ $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$
forme $\frac{1}{2}$ b^1 $\frac{1}{2}$ d^1 $\frac{1}{2}$ a^1 (110) $(1\bar{1}0)$ $(\bar{1}\bar{1}0)$	forme $\frac{1}{2}$ p $\frac{1}{2}$ $e^{\frac{1}{2}}$ (100) $(22\bar{1})$	forme $\frac{1}{2}$ p $\frac{1}{2}$ e^2 $\frac{1}{2}$ a^1 (100) $(11\bar{2})$
forme $\frac{1}{2}$ p $\frac{1}{2}$ a^1 $\frac{1}{4}$ (pqr)	forme $\frac{1}{4}$ (pqr)	forme $\frac{1}{4}$ (pqr) avec p + q + r = 0

A_3

HOLOÉDRIE ORTHORHOMBIQUE

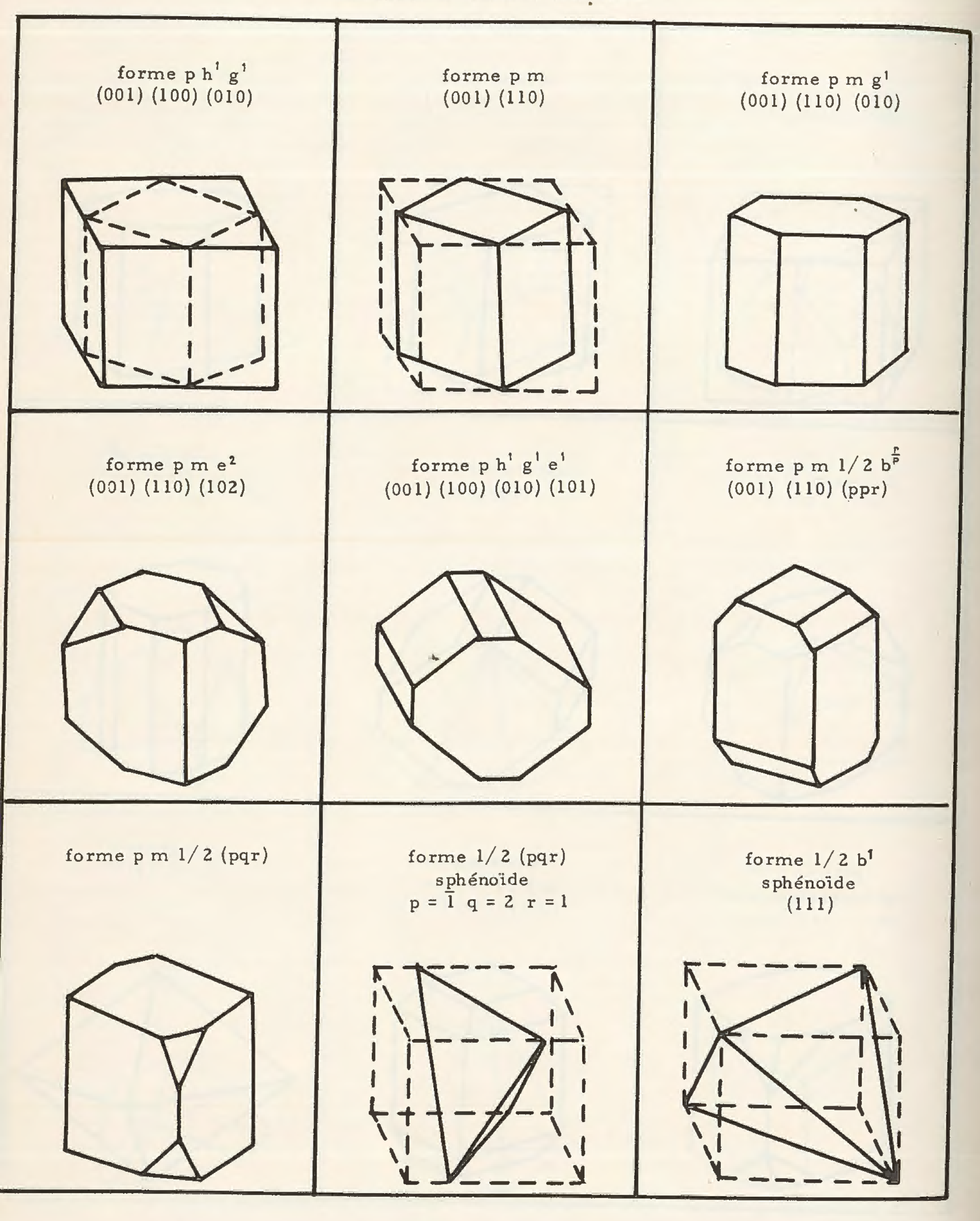
PLANCHE V$_1$



A_2 A_2' A_2'' / M M' M'' } C

PLANCHE V_2

SYSTÈME ORTHORHOMBIQUE
HÉMIÉDRIE ÉNANTIOMORPHE



A_2 A'_2 A''_2

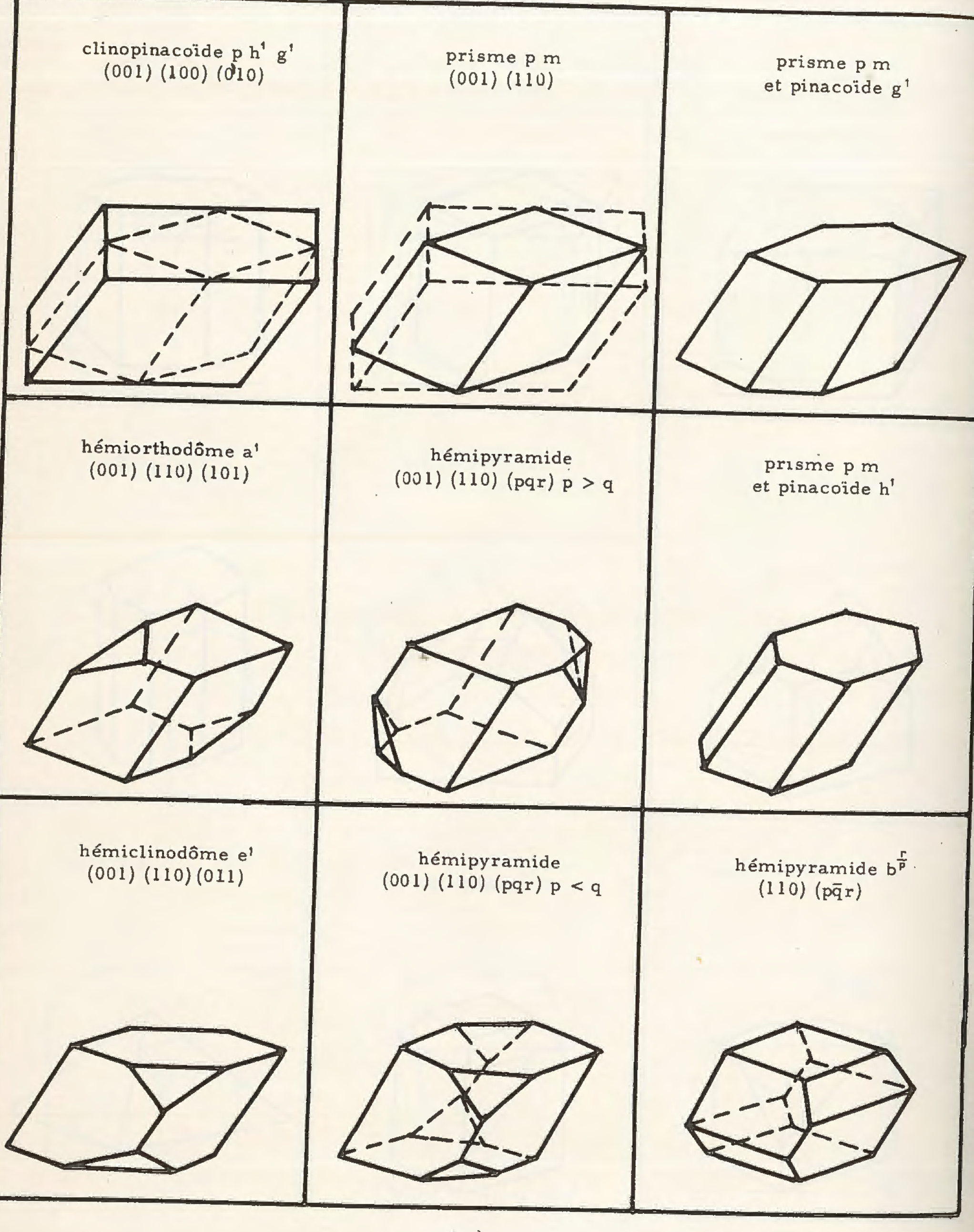
SYSTÈME ORTHORHOMBIQUE
HÉMIÉDRIE PYRAMIDALE

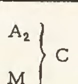
PLANCHE V_3

forme p h^1 g^1 (001) (100) (010)	forme p m (001) (110)	forme p m g^1 (001) (110) (010)
forme p m 1/2 e^2 (001) (110) (102)	forme p h g 1/2 e^1 (001) (100) (010) (101)	forme p m $g^{\frac{q}{p}}$ (001) (110) (por)
forme p m 1/2 (pqr)	forme p m 1/2 $b^{\frac{r}{p}}$ (00$\bar{1}$) (110) (ppr)	forme 1/2 $b^{\frac{r}{p}}$ (ppr)

A^2
M' M''

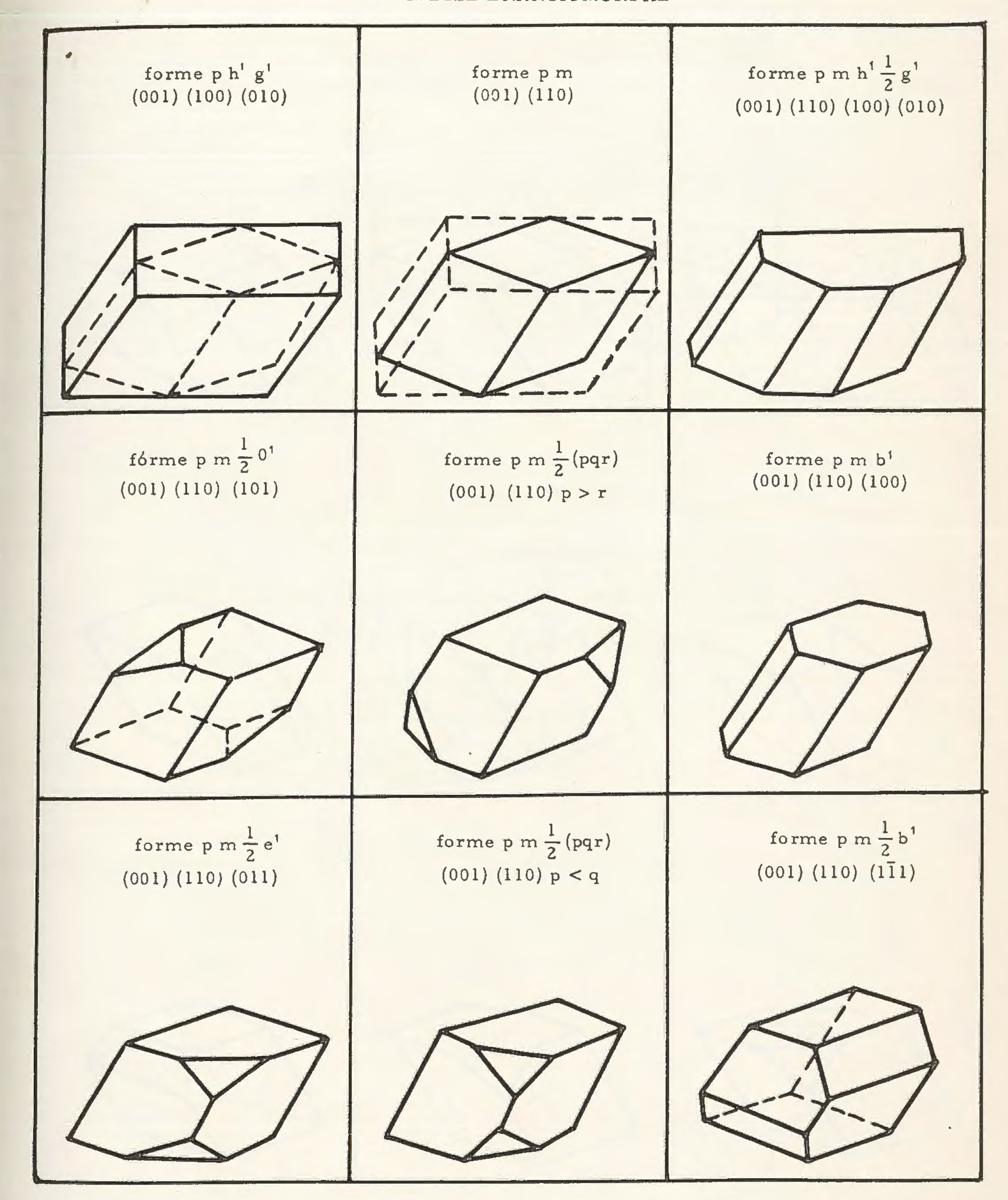
PLANCHE VI_1 HOLOÉDRIE MONOCLINIQUE





SYSTÈME MONOCLINIQUE
HÉMIÉDRIE ÉNANTIOMORPHE

PLANCHE VI_2



A_2

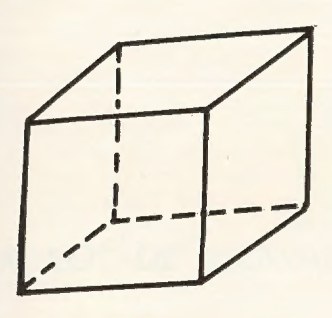
PLANCHE VI_3

SYSTÈME MONOCLINIQUE
HÉMIÉDRIE SUPERPOSABLE

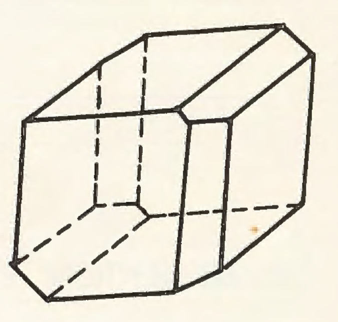
forme p g^1 h^1 (001) (010) (100)	forme p m (001) (110)	forme p m g^1 (001) (110) (010)
forme p m $\frac{1}{2}$ o^1 (001) (110) (101)	forme p m $\frac{1}{2}$ (pqr) (001) (110) p > q	forme p m $\frac{1}{2}$ h^1 (001) (110) (100)
forme p m $\frac{1}{2}$ e^1 (001) (110) (011)	forme p m $\frac{1}{2}$ (pqr) (001) (110) p < q	forme p m $\frac{1}{2}$ b^1 (001) (110) $(1\bar{1}1)$

HOLOÉDRIE TRICLINIQUE
(Cristaux d'axinite
$Ca_2 Fe Al_2 (OH) (BO_3) [Si_4 O_{12}]$)

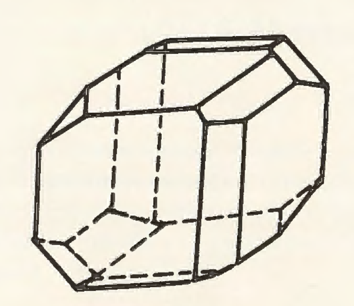
PLANCHE VII_1



forme p m t
prisme (001) (100) (010)



forme p m t + f^1 + h^1
prisme + (011) + (110)



forme p m t f^1 h^1 + e^1 + i^1 + c^4
– + $(1\bar{1}1)$ + $(1\bar{1}\bar{1})$ + (104)

CHAPITRE IX

LA LOI DE BRAVAIS — LES MODES DE RÉSEAU

A. - LOI DE BRAVAIS

La loi de Bravais n'est qu'une transcription, dans la théorie des réseaux, de la loi expérimentale des troncatures rationnelles. On ne pouvait pas accepter comme une explication suffisante la loi des décroissements définis, qui en est la transcription dans la théorie des molécules intégrantes d'Haüy.

La loi des troncatures rationnelles énonce que les faces cristallines ou les plans de clivage, sont caractérisées par des indices entiers et simples.

Bravais, en se référant au système cubique, remarque que les plans d'indice simple sont caractérisés par des grandes distances réticulaires. La distance réticulaire des plans (p q r) est donnée, dans le système cubique par la formule :

$$d_{pqr} = \frac{a_o}{\sqrt{p^2 + q^2 + r^2}}$$

a_o est l'arête de la maille cubique.

Il est donc possible de classer les plans par ordre de distances réticulaires décroissantes.

TABLEAU III

$p^2+p^2+r^2$	(pqr)	d_{pqr}	forme holoèdre
1	(100)	a_o	cube
2	(110)	$a_o/\sqrt{2}$	dodécaèdre rhomboïdal
3	(111)	$a_o/\sqrt{3}$	octaèdre
4	(200)*	$a_o/2$	
5	(210)	$a_o/\sqrt{5}$	cube pyramidé
6	(211)	$a_o/\sqrt{6}$	trapézoèdre
7	-		
8	(220)*	$a_o/2\sqrt{2}$	
9	(221)	$a_o/3$	octaèdre pyramidé
9	(300)*	$a_o/3$	
10	(310)	$a_o/\sqrt{10}$	cube pyramidé
11	(311)	$a_o/\sqrt{11}$	trapézoèdre
12	(222)*	$a_o/2\sqrt{3}$	
13	(320)	$a_o/\sqrt{13}$	cube pyramidé
14	(321)	$a_o/\sqrt{14}$	hexoctaèdre
15	-		
16	(400)*	$a_o/4$	
17	(410)	$a_o/\sqrt{17}$	cube pyramidé
17	(322)	$a_o/\sqrt{17}$	trapézoèdre
18	(411)	$a_o/\sqrt{18}$	trapézoèdre
18	(330)*	$a_o/3\sqrt{2}$	
19	(331)	$a_o/\sqrt{19}$	octaèdre pyramidé
20	(420)*	$a_o/2\sqrt{5}$	
21	(421)	$a_o/\sqrt{21}$	hexoctaèdre
22	(332)	$a_o/\sqrt{22}$	octaèdre pyramidé
23	-		
24	(422)	$a_o/2\sqrt{6}$	
25	(430)	$a_o/5$	cube pyramidé
25	(500)*	$a_o/5$	
etc..			

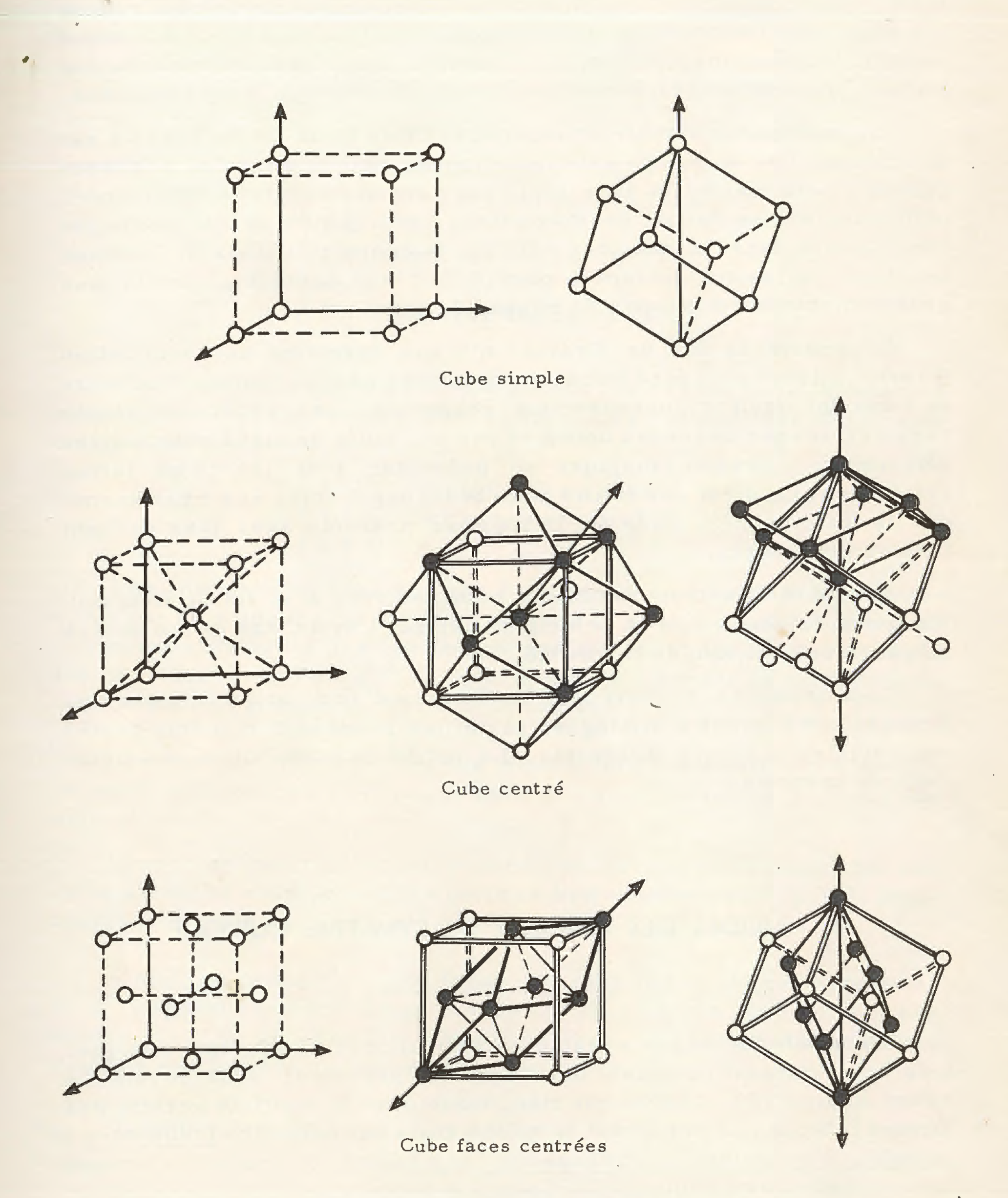
REMARQUE* : Cette liste est purement formelle : les trois indices d'un plan doivent être premiers entre eux : 200 correspond aux plans (100) et la distance que l'on calcule est la moitié de celle des plans (100). De même 300, 400, 500 seront à éliminer.

Même remarque pour 220, 330, qui correspondent à 110, pour 222, pour 420, pour 422, etc.

Bravais généralise cette loi à tous les systèmes cristallins.

Les plans principaux d'un cristal, sont parmi ceux dont les distances réticulaires sont les plus grandes et dont les densités réticulaires sont les plus fortes (voir p.71).

On appelle plans principaux : les plans qui jouent un rôle physique dans le cristal : ce sont non seulement les plans des faces cristallines mais encore les plans de clivage, les plans de glissement plastique, les plans de macle, etc.



Cube simple

Cube centré

Cube faces centrées

Fig.57

La loi de Bravais est déjà une tentative d'explication physique de la loi expérimentale des troncatures rationnelles : les forces qui relient les molécules entre elles, sont d'autant plus faibles que les distances entre molécules voisines sont plus grandes ; aux distances réticulaires les plus grandes correspondent les forces de cohésion les plus faibles.

Une application directe et souvent vérifiée de la loi de Bravais est la suivante : si la maille est très allongée dans le sens des z (grande distance réticulaire) la face (001) est normalement très développée, le cristal est en forme de plaquettes. Inversement, si une maille est très aplatie dans le sens des z (faible distance réticulaire). Le mica se clive facilement suivant le plan (001) : la distance d_{001} est la plus grande distance réticulaire du réseau du mica, etc.

Cependant la loi de Bravais n'a que rarement une application directe : elle ne peut être admise que comme une loi-cadre. D'ailleurs si cette loi était rigoureusement respectée, une espèce minérale caractérisée par un réseau donné et par une suite de plans réticulaires déterminée, devrait toujours se présenter avec la même forme cristalline. Ce n'est pas le cas pour beaucoup d'entre eux : par exemple la calcite déjà citée (p. 15) qui se présente avec plus de cent formes différentes.

Il y a, à ces trop nombreux manquements à la loi de Bravais, plusieurs raisons, dont la principale est que l'hypothèse de molécules polyédriques est loin de la réalité.

Cependant, en recherchant les limites d'application de cette loi, Bravais a été amené à distinguer parmi les réseaux d'un même système, plusieurs modes différents. La notion de mode allait compléter celle de système.

B. - MODES DES RÉSEAUX DE SYMÉTRIE CUBIQUE

D'après le tableau des distances réticulaires du système cubique, tous les cristaux cubiques devraient se présenter sous forme de cubes (forme 100). Il n'en est rien, mais dans la multiple variété des formes cubiques, il y en a tout de même trois qui sont très fréquentes : le cube, l'octaèdre, le dodécaèdre rhomboïdal. A ces trois formes correspondent trois modes de réseaux cubiques.

- le réseau cubique simple (symbole P)
- le réseau cubique faces centrées (symbole F) (fig. 57)
- le réseau cubique centré (symbole I)

Aux noeuds du réseau cubique simple, le réseau c.f.c. ajoute des noeuds situés aux centres des faces du cube. Si l'on représente les translations élémentaires du réseau simple par :

P = 000 (noeuds sur les sommets des cubes)

Les translations du réseau cubique faces centrées sont :

$$F \begin{cases} 0\ 0\ 0 & \text{(sommets des cubes)} \\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0 & \text{(centres des faces (001))} \\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2} & \text{(centres des faces (010))} \\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} & \text{(centres des faces (100))} \end{cases}$$

Aux noeuds du réseau cubique simple, le réseau C.C. ajoute des noeuds situés aux centres des cubes. Les translations du réseau cubique centré seront :

$$I \begin{cases} 0\ 0\ 0 & \text{(sommets des cubes)} \\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} & \text{(centres des cubes)} \end{cases}$$

Les modes F et I ont une symétrie cubique, mais la maille cubique n'est plus une maille simple : en effet la maille c.f.c. correspond à 4 noeuds (8 huitièmes des noeuds sur les sommets, 6 demi-noeuds sur les faces) la maille C.C. correspond à 2 noeuds (8 huitièmes de noeuds sur les sommets, 1 noeud un centre).

Les mailles cubiques de ces modes sont des mailles multiples : on dit que la maille c.f.c. a une multiplicité 4, et la maille C.C. une multiplicité 2.

Cherchons les mailles simples de chacun de ces réseaux. On sait qu'on a le choix entre plusieurs mailles équivalentes (voir p.66). Nous adopterons celle qui a la plus haute symétrie.

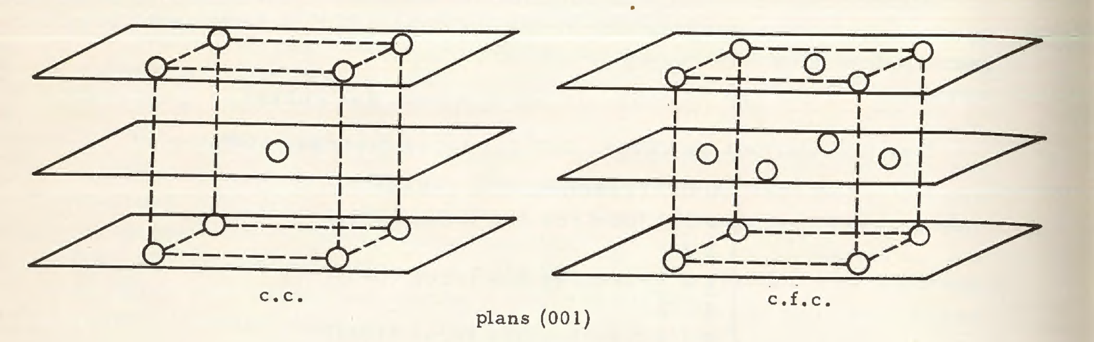
Ainsi, en prenant le cube faces centrées par un de ces sommets, et en joignant ce sommet aux noeuds les plus proches on limitera une maille simple, de symétrie rhomboédrique, dont l'axe ternaire est l'un des quatre axes ternaires du cube.

Cette maille rhomboédrique est caractérisée par :

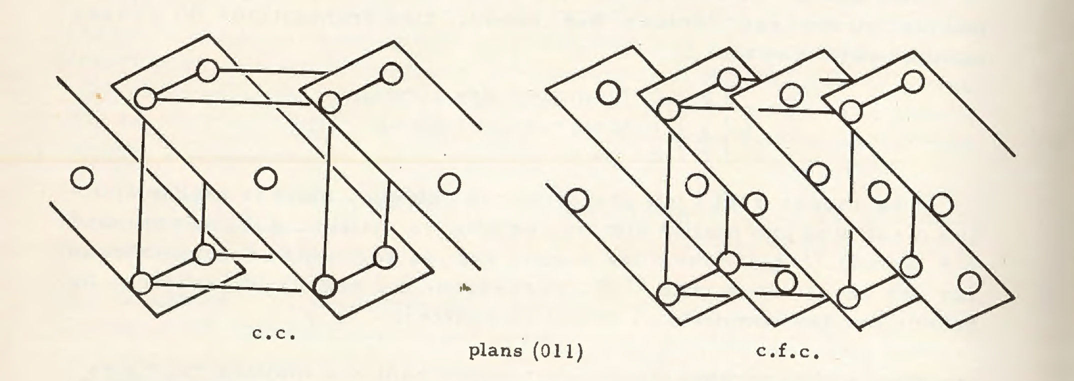
$$a = b = c = a_0 \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 60°$$

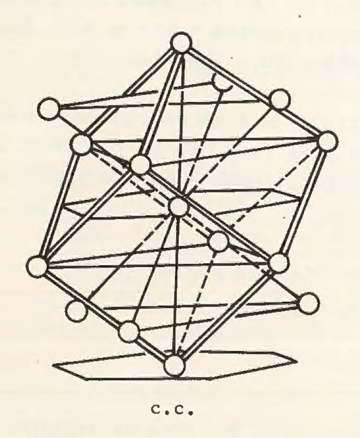
La maille multiple c.f.c. a un volume égal à 4 fois le volume de ce rhomboèdre.

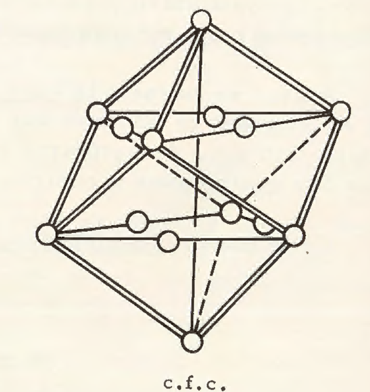


c.c. plans (001) c.f.c.



c.c. plans (011) c.f.c.





c.c. plans (111) c.f.c.

Fig. 58

En prenant le <u>cube centré</u> par l'un de ses sommets, et joignant ce noeud aux noeuds les plus proches, on obtient une maille rhomboédrique dont l'axe ternaire est un axe ternaire du cube :

$$a = b = c = a_o \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 109°28'$$

La maille multiple C.C. a un volume égal à deux fois le volume de ce rhomboèdre.

REMARQUE : Les trois réseaux cubiques peuvent être regardés comme des cas particuliers du système rhomboédrique.

Considérons un réseau rhomboédrique a = b = c d'angle α variable : pour α quelconque la symétrie du réseau est rhomboédrique, mais en passant, pour les trois valeurs suivantes, il prend une symétrie cubique:

$\alpha = 60°$ maille multiple c.f.c.
$\alpha = 90°$ maille simple cubique
$\alpha = 109°28'$ maille multiple C.C.

C. - PLANS RÉTICULAIRES PRINCIPAUX ET MODES DU RÉSEAU

L'addition de noeuds supplémentaires, fait que, lorsqu'on passe du réseau cubique simple au cubique faces centrées ou au cubique centré, on crée de nouveaux plans réticulaires (fig. 58).

Par exemple les plans (100) du cube simple ne contiennent pas les noeuds supplémentaires du c.f.c. et c.c. Ces noeuds forment des plans intermédiaires identiques. d_{100} devient deux fois plus petite : les plans (100) qui sont plans principaux pour le cube simple, ne le sont plus pour le cube faces centrées ou le cube centré. Les plans (110) du cube simple contiennent déjà tous les noeuds du cube centré ; (d_{110}) du cube centré reste ce qu'elle était dans le cube simple. Au contraire dans le c.f.c. les plans (110) du cube simple ne contiennent pas les noeuds supplémentaires, qui se trouvent sur des plans intercalaires identiques aux premiers. Dans le cube faces centrées, d_{110} est divisée par deux : les plans (110) ne sont plus des plans principaux. C'est le contraire pour les plans (111) dont la distance réticulaire reste inchangée dans le réseau c.f.c. mais devient deux fois plus faible dans le réseau c.c.

On montre que les plans dont les distances ne sont pas modifiées sont ceux dont les indices satisfont la condition.

$p + q + r = 2\,n$ (nombre pair) pour le réseau cubique centré

$\begin{cases} p + q = 2\,n \\ q + r = 2\,n \\ r + p = 2\,n \end{cases}$ c'est-à-dire : indices tous impairs pour le réseau cubique faces centrées

Le classement des plans réticulaires par ordre d'importance décroissante est donc différent dans chacun des trois modes. Les formes cristallines, qui correspondent aux plans de plus grandes distances réticulaires, seront donc très différentes suivant que la structure cristalline répond à un mode ou à un autre.

De ce fait on donne encore à ces modes les noms de :

- mode hexaédral (= cube simple)
- mode octoédral (= cube faces centrées)
- mode dodécaédral (= cube centré)

parce que les formes dominantes sont théoriquement le cube (hexaèdre régulier) dans le premier cas, l'octaèdre (octaèdre régulier) dans le deuxième cas, le dodécaèdre rhomboïdal, dans le troisième.

D. - MODES DES RÉSEAUX NON CUBIQUES

Ces mêmes modes ont été recherchés dans les autres systèmes de réseau.

EXEMPLE : Il est évident qu'il ne peut y avoir d'autres modes tricliniques, que le mode simple : les mailles simples d'un réseau triclinique faces centrées ou triclinique centré sont encore des mailles tricliniques simples.

De même pour les réseaux rhomboédriques et hexagonaux, pour lesquels il n'existe qu'un seul mode : le mode simple.

Les systèmes orthorhombique comprend quatre modes de réseau : aux trois modes de réseau P (simple), I (centré), F (faces centrées), il faut ajouter le mode base centrée caractérisé par des noeuds supplémentaires au milieu des bases (001). Le symbole de ce mode et les translations qui le caractérisent sont :

$$C \begin{cases} 0\ 0\ 0 \\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0 \end{cases}$$

TABLEAU III

Distances réticulaires dans le c.f.c.

$p^2 + q^2 + r^2$	(pqr)	d_{pqr}	forme holoèdre
1	-	-	-
2	-	-	-
3	(111)	$a/\sqrt{3}$	octaèdre
4	(200)	$a/2$	cube
5	-	-	-
6	-	-	-
7	-	-	-
8	(220)	$a/2\sqrt{2}$	dodécaèdre
9	-	-	rhomboidal
10	-	-	-
11	(311)	$a/\sqrt{11}$	trapézoèdre
12	(222)	$a/2\sqrt{3}$	-
13	-	-	-
14	-	-	-
15	-	-	-
16	(400)	$a/4$	-
17	-	-	-
18	-	-	-
19	(331)	$a/\sqrt{19}$	octaèdre
20	(420)	$a/2\sqrt{5}$	pyramidé
21	-	-	-
22	-	-	-
23	-	-	-
24	(422)	$a/2\sqrt{6}$	trapézoèdre
25	-	-	-
26	-	-	-
{27	(511)	$a/3\sqrt{3}$	trapézoèdre
{27	(333)	$a/3\sqrt{3}$	-
28	-	-	-
29	-	-	-
30	-	-	-
31	-	-	-
32	(440)	$a/4\sqrt{2}$	-
33	-	-	-
34	-	-	-
35	(531)	$a/\sqrt{35}$	hexoctaèdre
{36	(600)	$a/6$	-
{36	(442)	$a/6$	-

TABLEAU III

Distances réticulaires dans le C.C.

$p^2 + q^2 + r^2$	(pqr)	d_{pqr}	forme holoèdre
1	-	-	-
2	(110)	$a/\sqrt{2}$	dodécaèdre
3	-	-	rhomboidal
4	(200)	$a/2$	cube
5	-	-	-
6	(211)	$a/\sqrt{6}$	trapézoèdre
7	-	-	-
8	(220)	$a/2\sqrt{2}$	-
9	-	-	-
10	(310)	$a/\sqrt{10}$	cube pyramidé
11	-	-	-
12	(222)	$a/2\sqrt{3}$	octaèdre
13	-	-	-
14	(321)	$a/\sqrt{14}$	hexoctaèdre
15	-	-	-
16	(400)	$a/4$	-
17	-	-	-
{18	(411)	$a/\sqrt{18}$	trapézoèdre
{18	(330)	$a/\sqrt{18}$	-
19	(420)	$a/2\sqrt{5}$	cube pyramidé
20	(420)	$a/2\sqrt{5}$	cube pyramidé
21	-	-	-
22	(332)	$a/\sqrt{22}$	octaèdre
23	-	-	pyramidé
24	(422)	$a/2\sqrt{6}$	-
25	-	-	-
{26	(431)	$a/\sqrt{26}$	hexoctaèdre
{26	(510)	$a/\sqrt{26}$	cube pyramidé
27	-	-	-
28	-	-	-
29	-	-	-
30	(521)	$a/\sqrt{30}$	hexoctaèdre
31	-	-	-
32	(440)	$a/4\sqrt{2}$	-
33	-	-	-
{34	(530)	$a/\sqrt{34}$	cube pyramidé
{34	(440)	$a/\sqrt{34}$	-
35	-	-	-
{36	(600)	$a/6$	-
{36	(442)	$a/6$	octaèdre pyramidé

La base centrée peut être sur (010) ou sur (100) dans ces cas on aura des réseaux :

$$B \begin{cases} 0\ 0\ 0 \\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$A \begin{cases} 0\ 0\ 0 \\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \end{cases}$$

On passe au réseau C par un simple changement d'axes.

La maille simple est le prisme droit à base losange, forme primitive orthorhombique de Haüy (voir p.35). La maille multiple a base rectangle a une multiplicité 2.

Ce réseau base centrée C existe aussi dans le système monoclinique. La maille simple est le prisme incliné à base losange admis comme forme primitive du système par Haüy.

Le mode B monoclinique n'existe pas ; il se ramène au mode P. Le mode A existe mais correspond à C par une permutation des axes x et z.(fig.60).

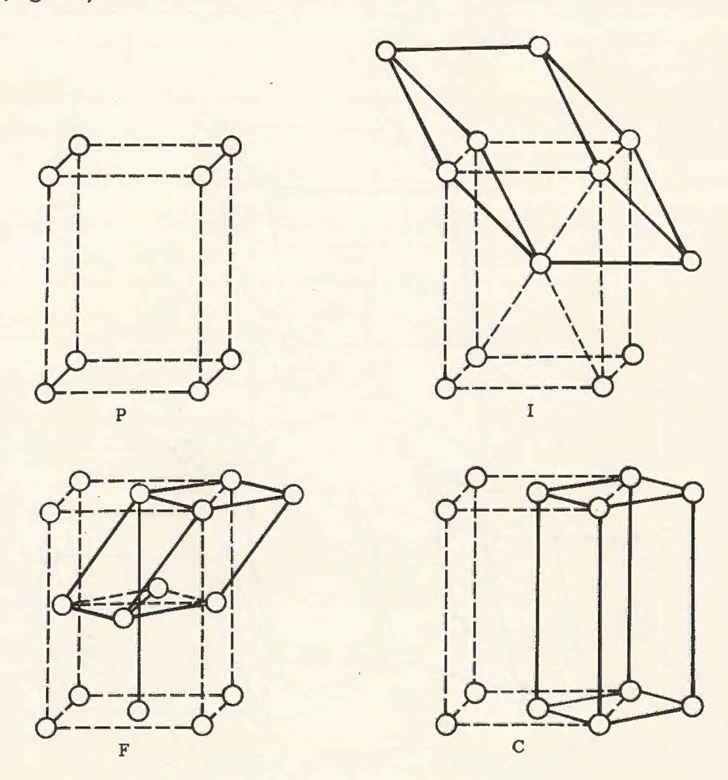
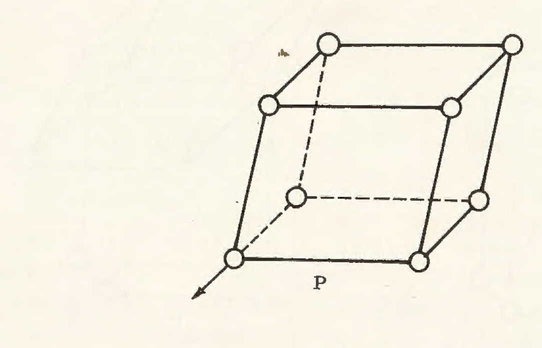


Fig.59.- Les 4 modes orthorhombiques

En résumé, les quatorze modes de réseaux de Bravais se répartissent ainsi dans les sept systèmes.

TABLEAUX IV

mode	P	C	I	F
multiplicité	1	2	2	4
cubique	(+)	(impossible)	(+)	(+)
quadratique	(+)	(ident. à P)	(+)	(ident. à I)
orthorhombique	(+)	(+)	(+)	(+)
monoclinique	(+)	(+)	(Identiques à P)	
triclinique	(+)		(identiques à P)	
hexagonal	(+)		(identiques à P)	
rhomboédrique	(+)		(identiques à P)	



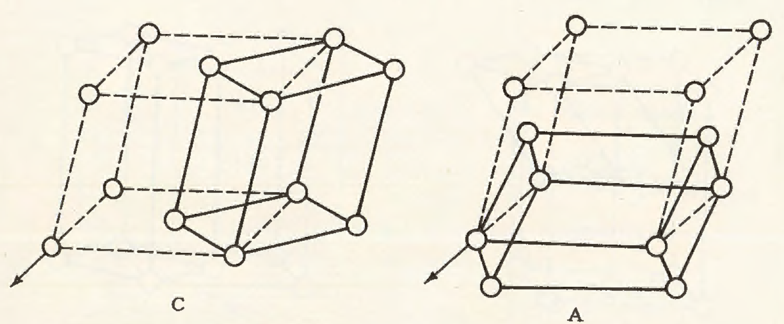


Fig. 60 - Modes monocliniques

E. - RELATIONS ENTRE LE RÉSEAU RHOMBOÉDRIQUE ET LE RÉSEAU HEXAGONAL (VOIR ANNEXE IV)

Tout réseau rhomboédrique présente une maille multiple hexagonale de multiplicité 3 - et cela explique que, très fréquemment, les auteurs décrivent les formes d'un cristal rhomboédrique avec les notations hexagonales.

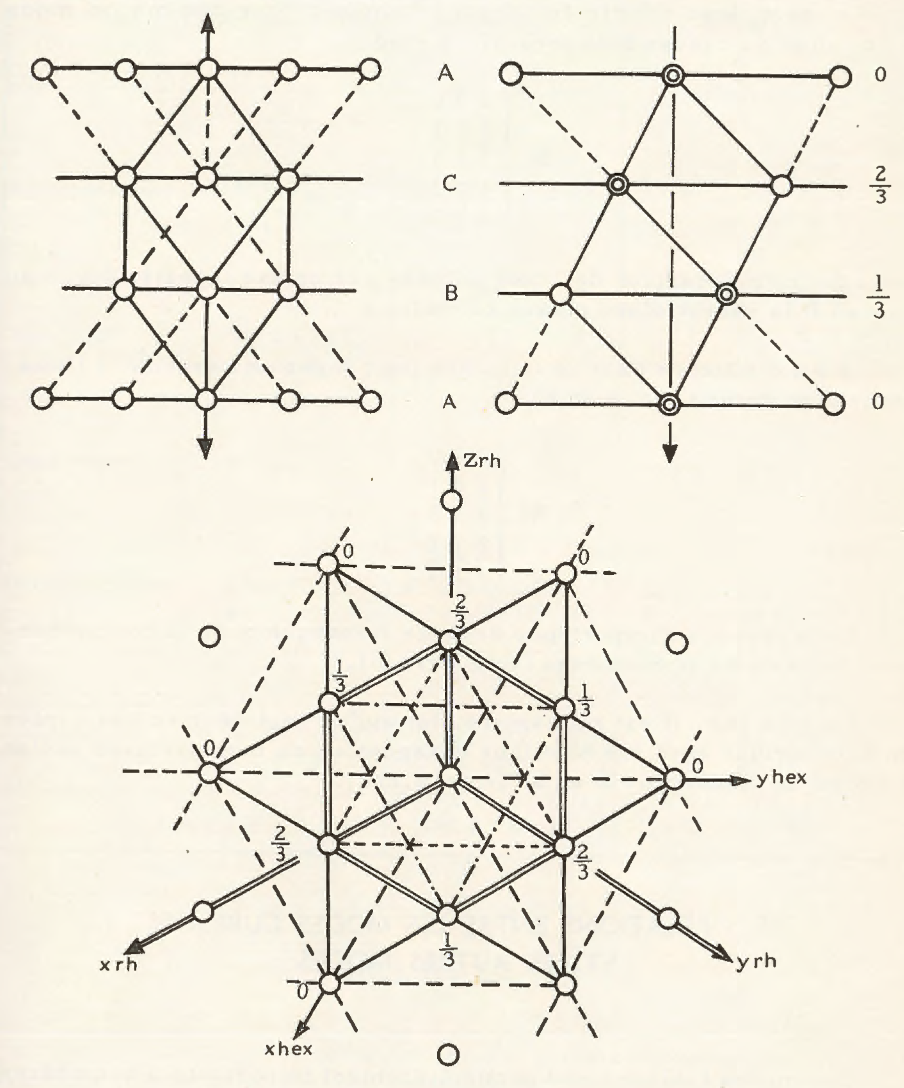


Fig.61.- Maille rhomboédrique et sa maille multiple hexagonale projections sur : a) le plan (112), b) le plan (011), c) le plan (111)

En effet, les plans (111) du réseau rhomboédrique, perpendiculaires à l'axe 3, ont une symétrie plane hexagonale. Ces plans, tous identiques se superposent de façon à réaliser une succession régulière ABC ABC de période n_{111} (distance nodale de l'axe ternaire) (fig.61).

Le plan B provient du plan A, le plan C du plan B, le plan A du plan C par des translations $\vec{n}_{100}$ ou $\vec{n}_{010}$ ou $\vec{n}_{001}$.

On peut donc définir le réseau rhomboédrique comme un mode particulier du réseau hexagonal H le mode :

$$R \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} \end{array} \right.$$

mais le remplacement de l'axe sénaire par un axe ternaire donne au réseau R la valeur d'une classe cristalline .

Il y a d'ailleurs deux possibilités pour loger un réseau R à l'intérieur d'un réseau H : R et R'

$$R' \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{3} \end{array} \right.$$

Nous verrons l'importance de cette remarque pour la compréhension de certains phénomènes (voir livre II).

En tous cas, il est nécessaire, lorsqu'on veut décrire une espèce rhomboédrique avec les notations hexagonales de bien préciser si l'on a adopté la disposition R ou R' (voir p.222).

F. - RELATIONS ENTRE LES MODES CUBIQUES ET LES AUTRES MODES

Les modes cubiques sont particulièrement importants à considérer dans l'étude des structures atomiques des métaux et des sels cristallisés. Ses relations avec d'autres réseaux sont intéressantes à connaître.

Nous en donnons ici quelques exemples : tout réseau,dont les constantes sont proches des valeurs indiquées dans ce tableau,est pseudocubique.

TABLEAU V

Cubique (arête a_o)	Réseau simple P	Réseau C.F.C. F	Réseau C.C. I
Rhomboédrique	R $[a = a_o$; $\alpha = 90°]$	R $[a = a_o \sqrt{2}/2$; $\alpha = 60°]$	R $[a = a_o \sqrt{3}/2$; $\alpha = 109°28']$
Hexagonal	H $[c/a = \sqrt{3}]$	H $[c/a = 3\sqrt{2}/\sqrt{3}]$	H $[c/a = 2\sqrt{2}/\sqrt{3}]$
Quadratique	P $[c/a = 1]$	I $[c/a = \sqrt{2}]$	I $[c/a = 1]$
Orthorhombique	P $[a:b:c = 1:1:1]$ C $[a:b:c = 1:1\ \sqrt{2}]$	F $[a:b:c = 1:1:1]$ I $[a:b:c = 1:1:\sqrt{2}]$	I $[a:b:c = 1:1:1]$ F $[a:b:c = \sqrt{2}:\sqrt{2}:1]$
Monoclinique	P $[a:b:c = 1:1:1$; $\beta = 90°]$	C $[a:b:c = \sqrt{2}:\sqrt{2}:1$; $\beta = 45°]$ C $[a:b:c = 1:\sqrt{3}:1$; $\cos\beta = 1/\sqrt{3}]$	B $[a:b:c = 1:\sqrt{2}:1$; $\beta = 45°]$ C $[a:b:c = \sqrt{2}:\sqrt{2}:\sqrt{3}/2$; $\beta = 35°16']$

G. - GROUPES DE SOHNKE

Ils résultent de la combinaison des quatorze modes de réseaux avec les trente deux classes cristallines. Le tableau suivant représente les soixante cinq groupes de SOHNKE. Chaque groupe est représente par les symboles de son réseau et les symboles abrégés de sa classe.

TABLEAU VI

Systèmes	Modes		héloédrie	Hémiédries énantiom.	pyram.	à axe inverse	centrées	Tétartoédrie énantiom.	à axe centrées
Cubique	Réseau simple	P -	$\frac{4}{m}\ \bar{3}\ \frac{2}{m}$	4 3 2		$\bar{4}$ 3 m	$\frac{2}{m}\ \bar{3}$	2 3	
	Réseau centré	I -	"	"		"	"	"	
	Réseau faces centrées	F -	"	"		"	"	"	
Quadratique	Réseau simple	P -	$\frac{4}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$	4 2 2	4 m m	$\bar{4}$ 2 m	$\frac{4}{m}$	4	$\bar{4}$
	Réseau centré	I -	"	"	"	"	"	"	"
Hexagonal	Réseaux simples	P (6)	$\frac{6}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$	6 2 2	6 m m	$\bar{6}$ 2 m	$\frac{6}{m}$	6	$\bar{6}$
		P (3)	$\bar{3}$ $\frac{2}{m}$	3 2	3 m	$\bar{3}$		3	
				hémi - tétarto et ogdoédrie trigonales du système hexagonal					
Rhomboédrique	Réseau simple	R -	$\bar{3}\ \frac{2}{m}$	3 2	3 m	$\bar{3}$		3	
Orhorhombique	Réseau simple	P -	$\frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$	2 2 2	2 m m		$\frac{2}{m}$	2	$\bar{2}$
	Réseau base centrée	C -	"	"	"		monocliniques à axes rectangulaires		
	Réseau centré	I -	"	"	"				
	Réseau faces centrées	F -	"	"	"				
Nonclinique	Réseau simple	P -	$\frac{2}{m}$	2	m	$\bar{1}$			
	Réseau base centrée	C -	"	"	"	[triclinique]			
Triclinique	Réseau simple	P -	$\bar{1}$	1					

REMARQUE I : A un axe principal 3 correspond le réseau rhomboédrique, ou bien le réseau hexagonal (principe de Curie) - Il y a donc à considérer dans le système hexagonal, les groupes à axe 6 et les groupes à axe 3. Ces derniers constituent les hémiédrie, tétartoédries, ogdoédries trigonales du système hexagonal.

REMARQUE II : A un seul axe 2 correspond le réseau monoclinique, ou bien le réseau orthorhombique (principe de Curie) - Il y a donc à considérer, dans le système orthorhombique (trois axes rectangulaires) une hémiédrie et deux tétartoédries qui correspondent à holoédrie et aux deux hémiédries monocliniques.

CHAPITRE X

TROISIÈME THÉORIE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

L'hypothèse de Bravais, assimilant les particules élémentaires du cristal à des molécules polyédriques ne remplissant pas l'espace, est encore insuffisante.

D'ailleurs, elle ne pouvait plus satisfaire l'esprit, dès que l'on admettait l'existence des atomes composant les molécules. Il fallait donc faire disparaître la notion d'une répartition tripériodique de molécules polyédriques et la remplacer par la notion d'une répartition tripériodique de motifs atomiques (fig.4).

On rappelle ici la définition du motif (voir p. 65) :le motif sera ici un assemblage d'atomes qui remplit la maille et qui se répète, identique à lui-même, par les translations du réseau de Bravais.

Le motif réalise le remplissage hétérogène de l'espace tripériodique cristallin.

De même que nous avons étudié successivement les symétries des parallélépipèdes (avec Haüy), puis celles des polyèdres (avec Bravais), de même nous allons entreprendre l'étude des symétries d'un motif atomique.

A. - CARACTÈRES DE LA SYMÉTRIE DES MOTIFS

On suppose que les atomes sont sphériques ; on peut alors les réduire géométriquement à leurs centres de gravité et considérer le motif comme un assemblage de masses ponctuelles - On dit encore une distribution de positions atomiques. On étudiera donc en fait les symétries de points.

Les "masses" d'espèces chimiques différentes sont géométriquement indépendantes les unes des autres, les "masses" de même espèce chimique sont, les unes indépendantes, les autres liées par des symétries. On définira les atomes indépendants, dont dérivent tous les autres atomes du motif, par des opérations de symétrie, puis tous les atomes du cristal, par des opérations de translation.

Par exemple : dans la structure ci-contre (fig.62) les atomes indépendants sont :

Sr	x = 0	y = 0	z = 0
Cl	x = 1/3	y = 2/3	z = 0,42
$(OH_2)_I$	x = 0,33	y = 0	z = 0
$(OH_2)_{II}$	x = 0,76	y = 0	z = 1/2

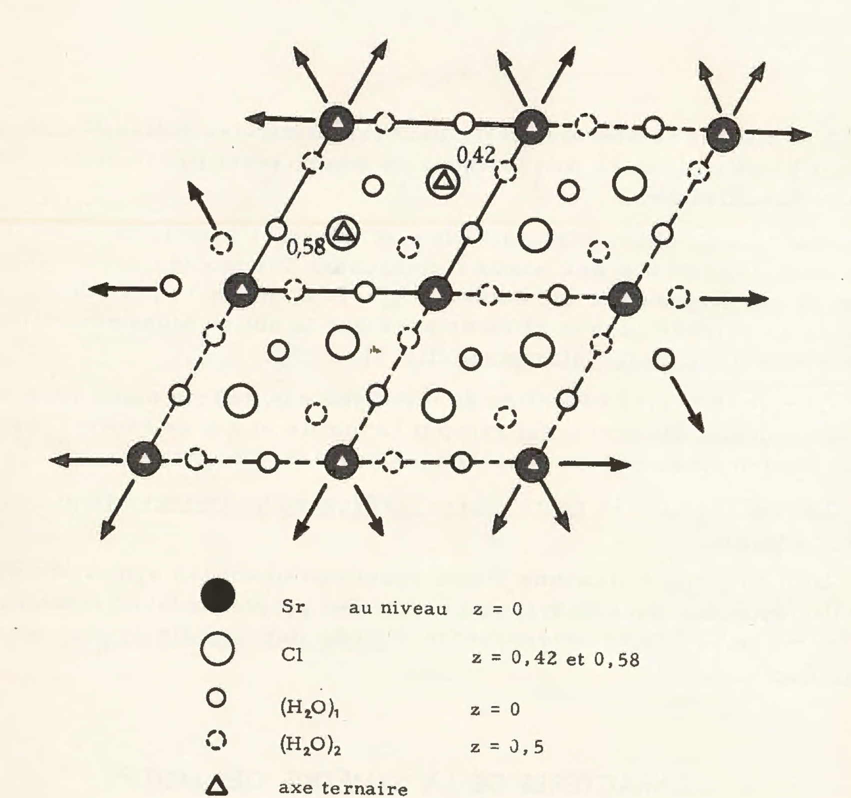


Fig.62.- Structure de Sr Cl_2, 6 H_2O - groupe P-32
(Tétartoédrie trigonale du système hexagonal)

Nous retrouverons dans la symétrie du motif des éléments de symétrie des polyèdres (voir p.61), mais tandis que dans un polyèdre tous les éléments de symétrie sont concourants par définition, dans un motif atomique ils ne sont pas obligatoirement concourants.

Par exemple : si le motif possède des axes binaires et des centres de symétrie, les centres ne sont pas obligatoirement sur les axes, mais peuvent aussi être placés à mi-distance des axes (ainsi les axes sont symétriques des centres et réciproquement). De même deux systèmes d'axes binaires non parallèles ne se rencontrent pas forcément. S'ils ne se rencontrent pas, ils sont à mi-distance les uns des autres.

B. - ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE AVEC TRANSLATION

Une conséquence de cette propriété (la non-concourance) sera l'apparition d'éléments de symétrie nouveaux, compatibles avec la symétrie d'un motif : les éléments de symétrie avec translation. Ils sont de deux sortes : plans de glissement et axes hélicoïdaux.

a) Plans de glissement (fig. 63)

Axes binaires et centres non concourants engendrent un plan de glissement perpendiculaire aux axes et passant par le centre ; on passe du couple de points A B au couple A' B' soit par inversion sur C, soit en prenant l'image A'' B'' par rapport au miroir b et en la faisant glisser parallèlement au miroir de $\vec{\tau}$.

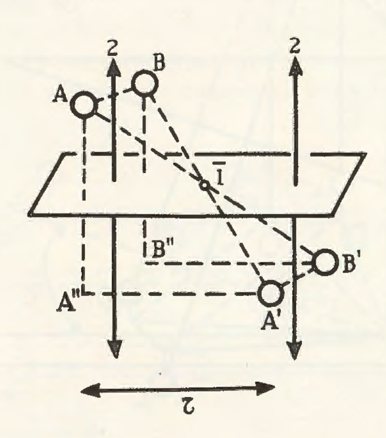


Fig.63

On dira qu'un motif possède un plan de glissement si chaque point correspond à un point homologue du motif par une symétrie plane suivie d'une translation $\vec{\tau}$.

b) **Axes hélicoïdaux**

On dit qu'un motif possède un axe hélicoïdal, si chaque point correspond à un point homologue du motif par une rotation 2 φ autour de l'axe, suivie d'une translation $\vec{\tau}$ parallèle à l'axe.

Deux axes binaires non concourants, séparés par la distance d et faisant entre eux un angle φ, engendrent un axe hélicoïdal, passant par la perpendiculaire commune aux deux axes, et caractérisé par la rotation 2 φ et la translation $\vec{\tau}$ = 2 d (fig. 64).

On sait en effet que l'on peut remplacer une rotation autour d'un axe binaire par une rotation autour d'un autre axe binaire parallèle, à une distance d du premier, suivie d'une translation 2 d.

Soit deux axes binaires 2 et 2' non concourants, la perpendiculaire commune de longueur d. soit A et A deux points, homologues par rapport à 2. On peut obtenir les homologues A' A' par rapport à 2' par symétrie par rapport à 2'' suivie d'une translation $\vec{\tau}$ = 2 $\vec{d}$: cette double opération est celle d'un axe hélicoïdal.

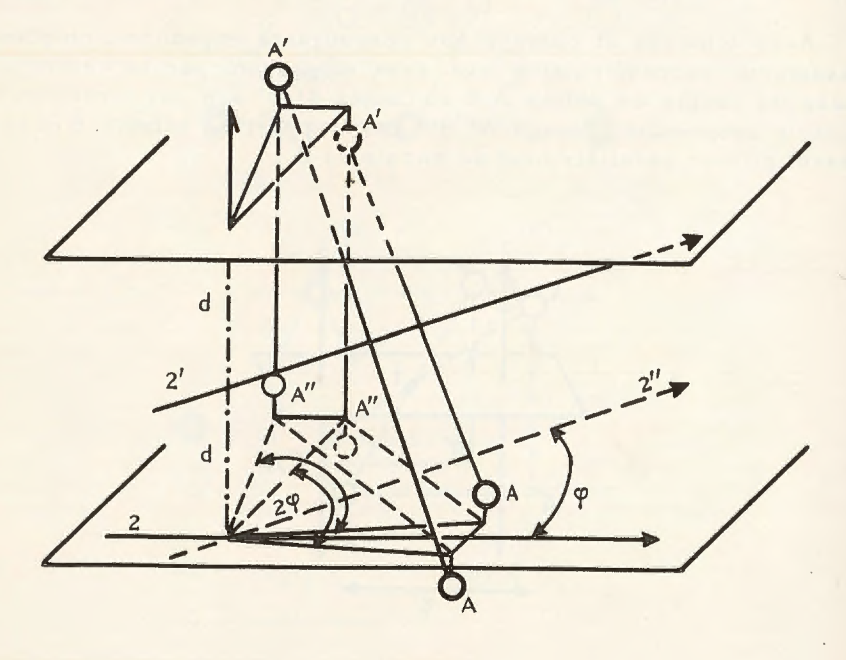


Fig. 64

Cas particulier : axe binaire hélicoïdal : un système de miroirs équidistants et de centre non concourants, (à mi-distance des plans), équivaut à un axe binaire hélicoïdal, normal aux miroirs (fig. 65).

Plans de glissement et axes hélicoïdaux peuvent naturellement avoir une existence indépendante : les théorèmes précédents ne sont pas réciproques s'il y a un axe hélicoïdal, il n'y a pas forcément d'axes binaires perpendiculaires; s'il y a plan de glissement, il n'y a pas forcément centre et axes binaires perpendiculaires.

Nous allons étudier ces éléments de symétrie à translation avec plus de détail.

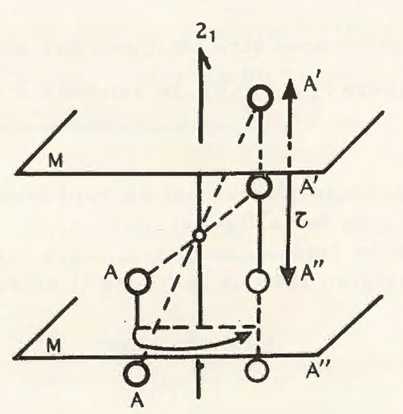


Fig. 65

a) **Plans de glissement (fig. 66)**

Le plan étant un plan principal du réseau, la translation sera parallèle à une rangée principale contenue dans ce plan.

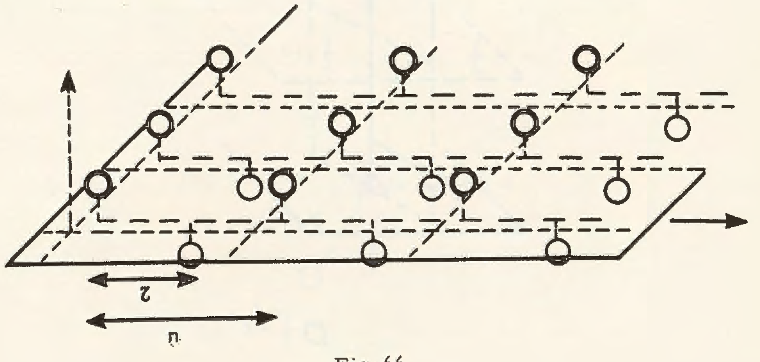


Fig. 66

Si $\vec{n}$ est la période de cette rangée, la translation τ est obligatoirement égale à $\frac{1}{2}$n : deux opérations par rapport au plan de glissement équivalent à une translation du réseau.

Si la translation est parallèle à x et égale à $\frac{1}{2}$ a, le plan de glissement s'indiquerait : a (ce peut-être un plan (001) ou un plan (010)).

Si la translation est parallèle à y et égale à $\frac{1}{2}$ b, le symbole du plan de glissement sera b ; ce sera : c, si la translation est égale à $\frac{1}{2}$ c est parallèle à z.

Mais la translation peut être oblique : par exemple, le plan étant (001), la translation sera ($\frac{1}{2}$ a + $\frac{1}{2}$ b), le symbole d'un plan à glissement oblique est n.

La trace d'un plan de glissement se représente par ------ (glissement parallèle au plan de la figure), par ...... (glissement perpendiculaire au plan de la figure), ou par -.-.-.-. (glissement oblique). Lorsqu'il est parallèle au plan de la figure il se représente par :

ou ou

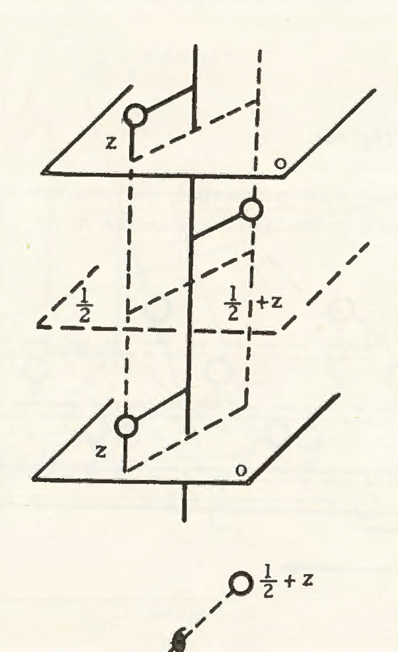


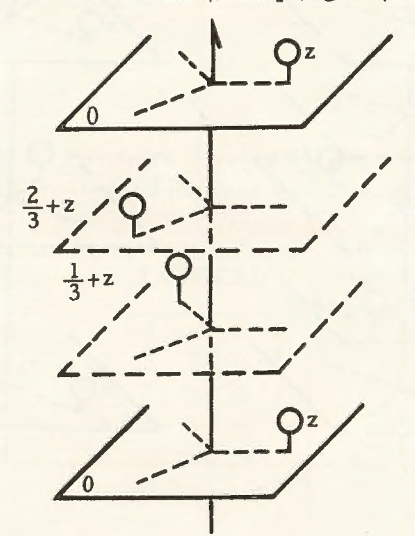
Fig.67

b) **Axes hélicoïdaux**

L'axe étant une rangée principale du réseau, par exemple [001], les deux autres rangées principales [100] et [010] seront perpendiculaires. Si n_{001} est la période de la rangée, la translation $\vec{\tau}$ est obligatoirement une fraction entière de n_{001}.

Axe binaire hélicoïdal : 2_1 (fig.67), la rotation est de 180°, la translation τ est égale à $\frac{1}{2}\vec{n}_{001}$: deux opérations par rapport à l'axe hélicoidal équivalent à une translation du réseau.

Axes ternaires hélicoïdaux : 3_1 et 3_2 (fig.68).



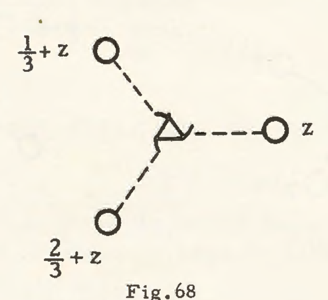


Fig.68

La rotation est d'un tiers de tour ; la translation τ est égale à un tiers de période (3_1) ou à deux tiers de période (3_2). L'un est dextrogyre l'autre est lévogyre : en effet, $\frac{2}{3}$ de période dans le sens positif équivalent à $-\frac{1}{3}$ de période dans le sens négatif.

Trois opérations autour de l'axe hélicoïdal ternaire équivalent à une translation du réseau.

Axes quaternaires hélicoïdaux 4_1 4_2 4_3 (fig.69).

La rotation est d'un quart de tour ; la translation est égale à un quart de période (4_1), ou à $\frac{2}{4}$ de période (4_2), on a $\frac{3}{4}$ de période (4_3).

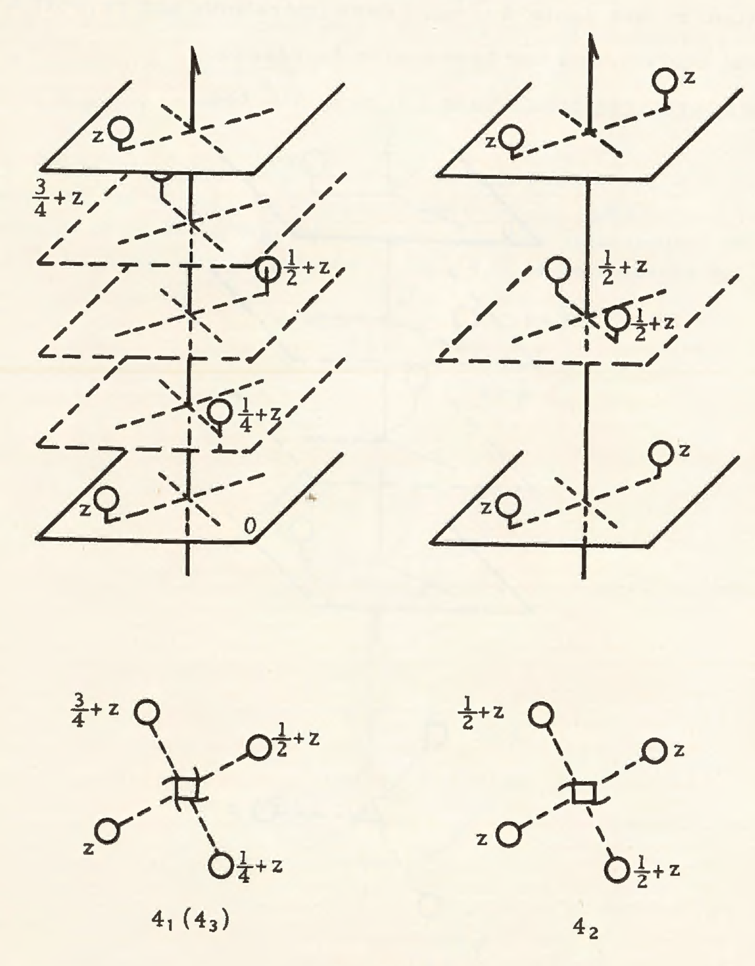


Fig.69

4_1 et 4_3 sont équivalents : si le premier est dextrogyre le dernier est lévogyre ; 4 opérations autour de l'axe 4_1 équivalent à une translation du réseau, 4 opérations autour de 4_2 équivalent à 2 translations du réseau. La figure montre que 4_2 est en même temps un axe binaire.

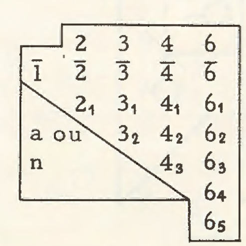
Axes senaires hélicoïdaux 6_1 6_2 6_3 6_4 6_5 (fig.70).

La rotation est d'un sixième de tour ; la translation τ est égale à un sixième de période dans un sens ou dans l'autre (6_1 et 6_5), à $\frac{2}{6}$ de période dans un sens ou dans l'autre (6_2 et 6_4), ou à $\frac{3}{6}$ de tour (6_3).

6 opérations autour de l'axe 6_1 ou 6_5 valent une translation du réseau. 6 opérations autour de l'axe 6_2 ou 6_4 valent deux translations du réseau. Ces axes sont également axes binaires. 6 opérations autour de l'axe 6_3 valent trois translations du réseau. Cet axe est également ternaire.

En définitive, les éléments de symétrie que l'on peut rencontrer dans un motif cristallin sont au nombre de 22 :

TABLEAU



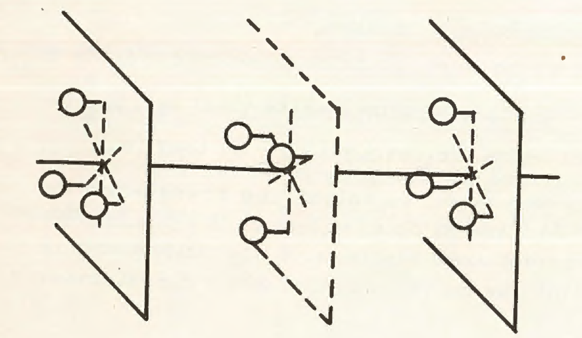
	2	3	4	6
$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
	2_1	3_1	4_1	6_1
a ou		3_2	4_2	6_2
n			4_3	6_3
				6_4
				6_5

Ces éléments se répètent périodiquement et se combinent entre eux suivant des lois de combinaisons.

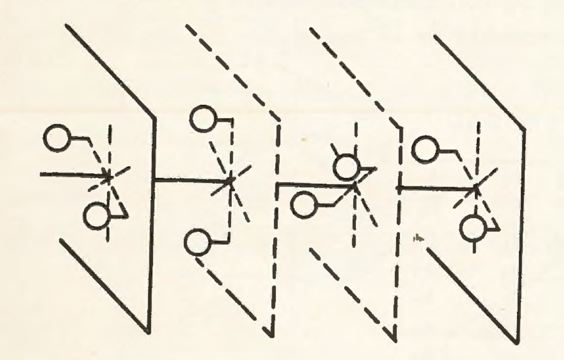
C. - RÉPÉTITION DES ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE DU MOTIF

Les éléments de symétrie du motif doivent se répéter par les translations du réseau périodique, sans se multiplier à l'infini, dans le volume fini de chaque maille.

Il ne peut donc exister que des éléments de symétrie d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6. On retrouve, la condition du remplissage homogène de l'espace, à la différence que, dans l'espace hétérogène, les axes peuvent être directs, inverses ou hélicoïdaux ; les plans peuvent être miroirs ou plans de glissement (voir p.79).

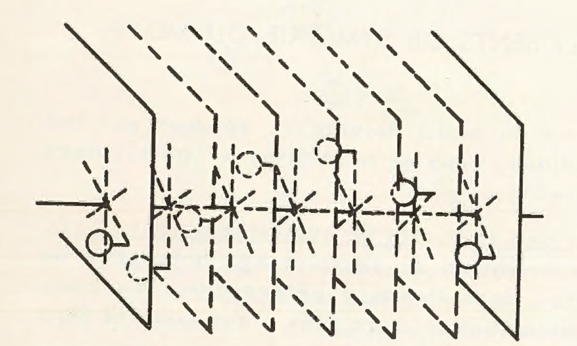


6_3



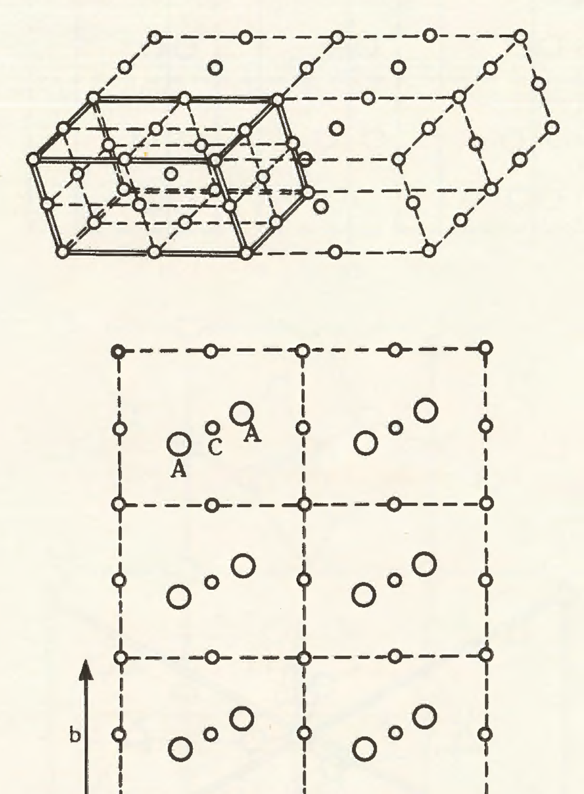
6_2 (6_4)

Fig. 70



6_1 (6_5)

a) <u>Les centres de symétrie</u> se répètent périodiquement dans les trois dimensions avec des périodes égales à la moitié des périodes principales du réseau (fig. 71).



o centre de symétrie

O atome

Fig. 71

Considérons les points A A' et le centre C. faisant subir à cette figure AA'C les translations du réseau. On voit qu'il apparaît des centres de symétries situés au milieu des arêtes, au milieu des faces, au centre de la maille.

b) <u>Les axes binaires</u> de symétrie se répètent périodiquement dans les deux dimensions perpendiculaires avec des périodes égales à la moitié des périodes principales du réseau (on peut supposer que les symboles o de la figure 71 représentent les traces d'axes binaires).

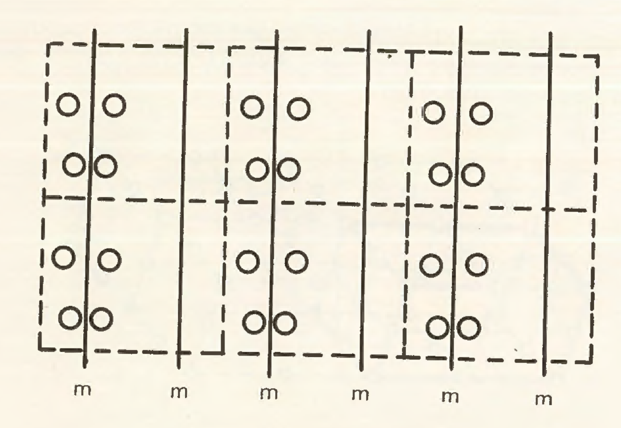


Fig. 72

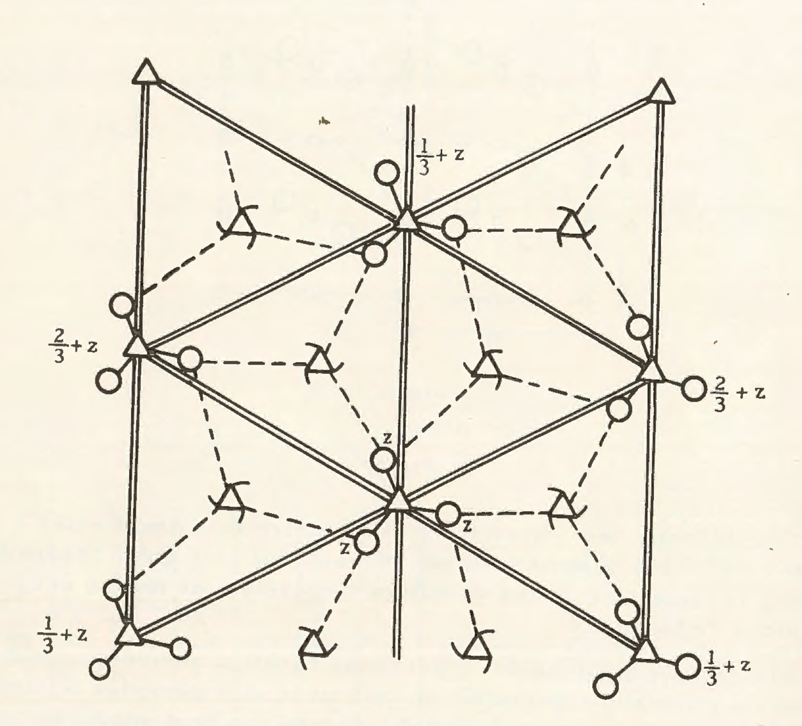


Fig. 73. - Axes ternaires dans un réseau rhomboédrique

c) Les plans de symétrie se répètent périodiquement dans la dimension perpendiculaire avec une période égale à la moitié de la période principale du réseau (fig. 71).

d) Les axes ternaires se répètent suivant un réseau plan hexagonal et leur répétition entraine l'existence d'axes 3_1 et 3_2, s'ils sont dans un réseau rhomboédrique, d'axes d'ordre 3, s'ils sont dans un réseau hexagonal (fig. 73).

Inversement les axes hélicoïdaux entrainent l'existence d'axes ternaires directs.

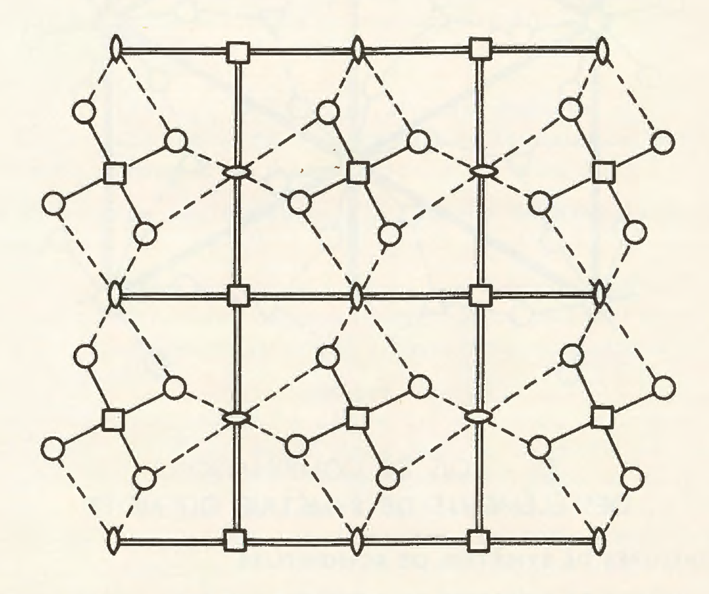


Fig. 74

e) Entre les axes quaternaires, directs, s'intercalent, à mi-distance des axes binaires directs. Les axes quaternaires forment un réseau base centrée. Les axes binaires forment un réseau base centrée intercalaire (fig. 74).

Les axes quaternaires inverses font apparaître aussi des axes binaires directs intercalés. Entre les axes 4_1 s'intercalent des axes 2_1 hélicoïdaux. Entre les axes 4_2 s'intercalent des axes binaires 2 directs.

f) Entre les axes sénaires simples s'intercalent des axes ternaires

(fig. 75). Entre les axes sénaires inverses s'intercalent d'autres axes sénaires inverses. Entre les axes 6_1 et 6_2 apparaissent des axes 3_1 et 3_2. Entre les axes 6_3 apparaissent des axes 3 de symétrie directe.

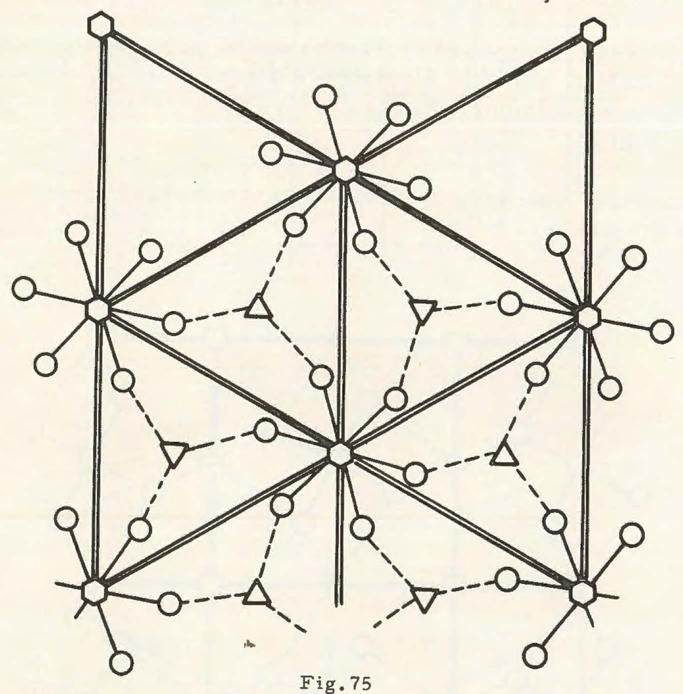


Fig. 75

D. - LOIS DE COMBINAISONS DES ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE DU MOTIF

a) LES GROUPES DE SYMÉTRIE DE SCHŒNFLIES

Les différents éléments de symétrie que nous avons énumérés se combinent suivant des lois simples. Une combinaison est appelée groupe de symétrie (space-groups). La déduction des groupes de symétries peut être faite sans difficulté, en partant des symétries les plus simples.

Schoenflies (1888), et Fédorov (1890) ont achevé le travail antérieur de Sohnke (1876) et établi l'existence de 230 groupes de symétrie.

Nous ne retracerons pas ce travail, de longue haleine, mais on trouvera dans les exercices un certain nombre d'exemples de groupes de symétrie simples.

La description des 230 groupes se trouve dans les "Tables internationales" (international tables for X-Ray crystallography - Kynoch Press - Birmingham - 1952).

b) SYMÉTRIES DU GROUPE, SYMÉTRIES ET MODES DU RÉSEAU

Les éléments de symétries se répètent par translation, comme les atomes, dans toutes les mailles.

Le réseau tripériodique des éléments de symétrie, doit satisfaire à une condition géométrique : il doit être tel que chaque élément particulier de symétrie soit élément de symétrie pour tout le cristal, jusqu'aux plus lointaines mailles : les éléments de symétrie sont homologues les uns par les autres, de proche en proche jusqu'aux plus grandes distances.

Cette condition géométrique impose la symétrie et le mode du réseau.

Les éléments de symétrie de motif compatibles avec la symétrie d'un parallélépipède (voir p.29) deviennent des éléments de symétrie du réseau.

Les axes inverses deviennent directs mais de même ordre ($\bar{4}$ devient 4); les éléments de symétrie avec translation perdent leur translation mais restent de même ordre (3_1 devient 3).

Les difficultés soulevées par la théorie de Bravais (voir p.79) n'existent plus .

Chacun des 230 groupes de Schoenflies-Fédorov correspond à l'un des 14 réseaux de Bravais. La classe cristalline (holoèdre, mériédrie) découle du rapport entre le degré de symétrie du motif et celui de la maille qui le contient.

Nous avons déjà défini le degré de symétrie de la maille (voir parallélépipède p.31). Le degré de symétrie du motif est le nombre d'homologues d'un point en position générale dans la maille (x y z quelconques, donc situé en dehors de tout élément de symétrie). On désigne chaque groupe de symétrie par un symbole de Hermann-Mauguin qui résume les éléments caractéristiques de la symétrie du motif.

Par exemple :

P - b n m désigne un réseau orthorhombique simple (P), et un motif caractérisé par trois plans de symétries :

(100) : plans avec glissement $\frac{1}{2}\vec{b}$

(010) : plans avec glissement $\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{c}$

(001) : miroirs

Si l'on considère un point quelconque (x y z) en dehors de ces plans, il se reproduit huit fois, par le moyen de ces symétries (huit est le degré de symétrie de ce groupe).

On voit alors qu'il existe, entre ces points homologues, des axes hélicoïdaux de symétrie binaire et des centres de symétrie, placés comme l'indique la figure 76. Cette figure donne aussi un exemple de structure appartenant à ce groupe.

Voir en annexe les exercices sur les groupes de Schoenflies.

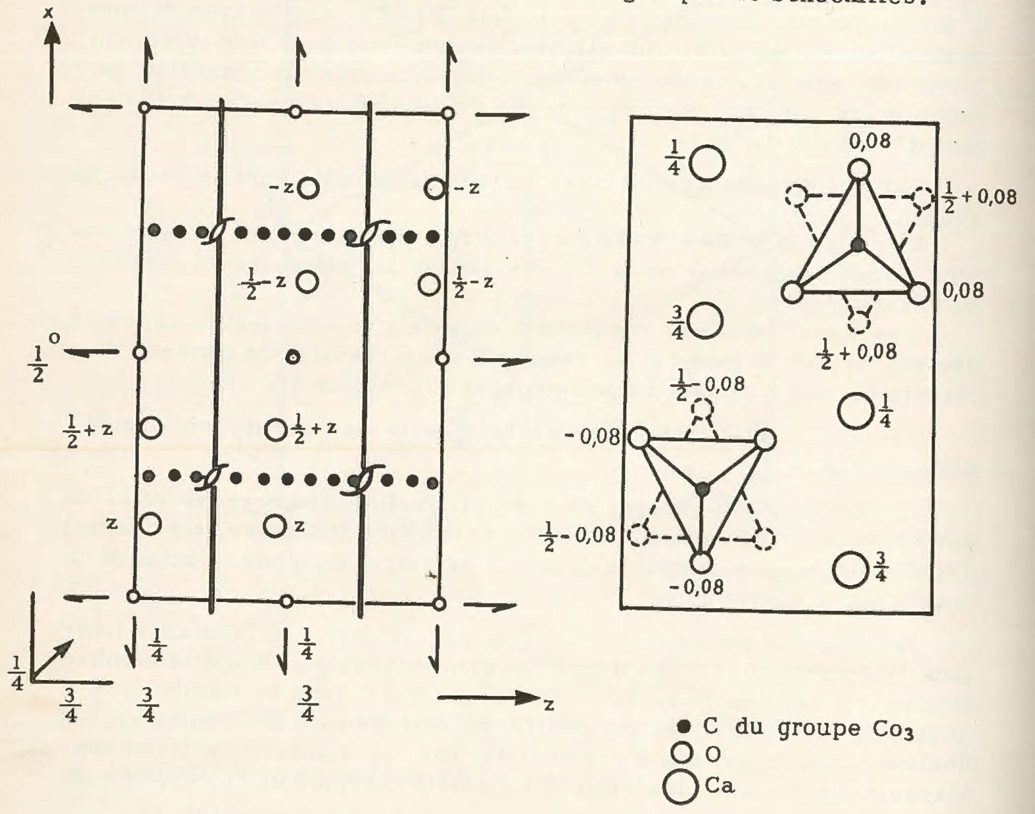


Fig. 76. - P-b n m et projection sur (010) de la structure de l'aragonite

E. - LES PLANS ATOMIQUES

Dans le contexte des atomes et des éléments de symétrie, le réseau de Bravais apparaît, plus que jamais, comme un schéma (canevas) purement géométrique des translations tripériodiques.

La notion de plan réticulaire s'en trouve transformée : à chaque famille (p q r) de plans réticulaires du réseau, correspondent maintenant une ou plusieurs familles (p q r) de plans atomiques : chaque atome de la structure détermine par répétition bipériodiques, un plan atomique et, par une troisième translation, une famille (p q r) de plans atomiques (voir l'exemple de la fig. 77).

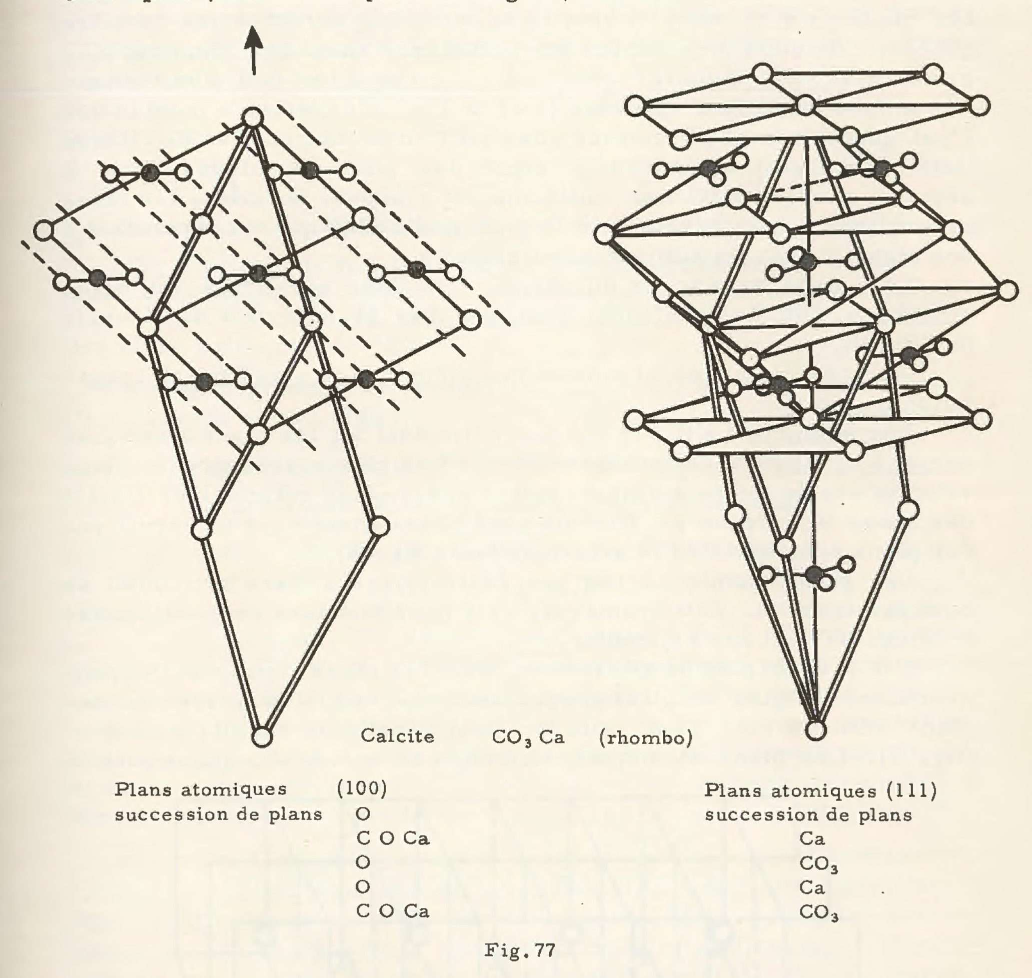


Fig. 77

Quelque soit l'atome, de départ, chaque famille (p q r) de plans atomiques est caractérisée par une même distance "réticulaire" d_{pqr} mais la famille des plans (p q r) d'atome A est décalée, par rapport à la famille des plans (p q r) d'atomes B, d'une fraction de d (p q r).

La notion de plan réticulaire doit être remplacée par celle de plans atomiques. Les plans atomiques sont parallèles aux plans réticulaires, mais ils se répètent par les éléments, de symétrie du motif et non par ceux du réseau. De plus les distances entre plans atomiques

parallèles ne sont pas forcément les distances réticulaires caractéristiques des plans réticulaires correspondants : elles peuvent être 2, 3, 4 ou 6 fois plus petites.

On peut admettre que si des forces de cohésion s'exercent entre les plans (p q r) de A et (p q r) de B, elles seront d'une manière générale, d'autant plus faibles que la distance entre ces plans est plus grande et que les "densités" réticulaires de ces plans sont plus faibles : il y a deux conditions opposées (voir p.71). L'expérience montre que c'est généralement le premier effet qui l'emporte : un plan de clivage (faible cohésion) n'apparaît qu'entre des plans atomiques A et B séparés par des distances suffisamment grandes. De même les faces cristallines qui se développent le plus sont celles qui correspondent à des plans atomiques suffisamment distants.

Les plans principaux du cristal sont donc parallèles aux plans atomiques dont les distances sont les plus grandes (loi de Bravais modifiée).

Or, ces distances dépendent des éléments de symétrie au translation du motif.

Par exemple : s'il y a un axe hélicoïdal 3_1, les plans atomiques perpendiculaires à cet axe seront trois fois plus serrés que les plans réticulaires de même notation : même si les plans réticulaires étaient des plans principaux de Bravais, les plans atomiques ne seront pas des plans principaux de la structure (voir fig.68).

Les plans atomiques non perpendiculaires à l'axe hélicoidal ne sont pas touchés. Cette remarque vaut pour tout plan perpendiculaire à n'importe quel axe hélicoïdal.

S'il y a un plan de glissement, tous les plans atomiques perpendiculaires du plan de glissement sont deux fois plus serrés que les plans réticulaires, sauf ceux qui sont parallèles au glissement (fig.78). Les plans atomiques dédoublés ne seront plus plans principaux, même si les plans réticulaires correspondants étaient plans principaux.

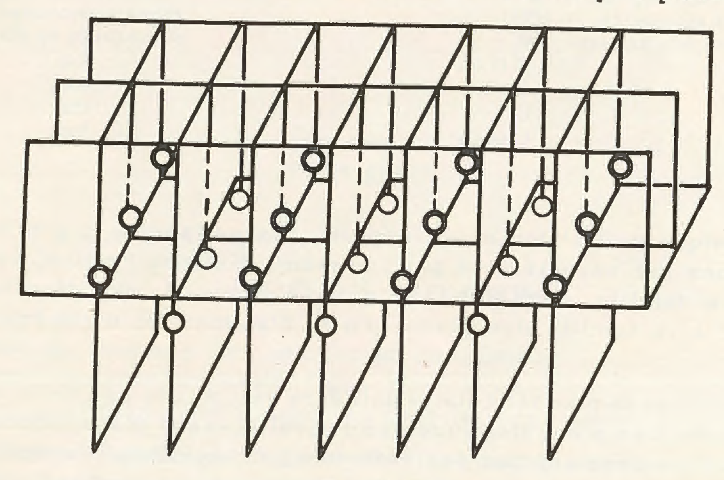


Fig.78

Cette remarque a été exprimée pour la première fois par Donnay et Harker (loi de Donnay et Harker 1939).

En tenant compte de la loi de Donnay et Harker, on peut prévoir 97 types de formes cristallines, autant que de types des réseaux réciproques (voir appendice).

Ainsi la forme cristalline est conditionnée par :

1) Le réseau de Bravais, pour l'orientation de ses faces,

2) Les éléments de symétrie sans translation pour la répétition des faces (holo ou mériédrie).

3) Les éléments de symétrie avec translation du motif pour l'importance de ces plans.

symétries du motif → symétries du réseau
↓ ↓
choix des faces ← dimension de la maille
↓ ↓
répétition des faces — orientation des faces
↓
forme cristalline

Ceci représente le dernier mot actuel* de la cristallographie géométrique. Si ces conclusions ne correspondent que de loin en loin aux formes cristallines réelles, c'est parce que le cristal n'est pas une construction purement géométrique. Un cristal est une réalité physique constituée d'atomes dont chacun est doué envers ses voisins d'une certaine affinité chimique. Faire entrer en ligne de compte ces données physiques, c'est faire de la chimie-physique cristalline.

La cristallographie géométrique créée par les cristallographes du XIXe siècle allait être merveilleusement utile aux cristallographes du XXe siècle, non pas dans la voie prévue (explication des formes cristallines) mais dans une voie nouvelle : la cristallographie structurale ou radio-cristallographie. Grâce aux rayons X, on peut maintenant déterminer les positions et les distances des atomes dans la maille cristalline : les positions atomiques obéissent aux lois de symétrie établies par les géomètres du siècle dernier. C'est là une merveilleuse justification de leurs laborieuses études.

* C'est-à-dire pour un assemblage tripériodique de "masses ponctuelles", ou d'atomes sphériques, voir d'atomes normalement déformés par les liaisons avec les atomes voisins, agités thermiquement, de façon anisotrope à cause de ces liaisons. Si l'on fait intervenir d'autres facteurs physiques (spin), les groupes de Schoenflies seront insuffisants.

DEUXIÈME PARTIE

STRUCTURES CRISTALLINES

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS SUR LES FORCES DE LIAISON

Les types principaux de liaisons

Les forces par lesquelles s'attirent les atomes sont de différentes sortes :

1°) Les forces résiduelles ou de Van der Waals qui sont les plus faibles. London a montré qu'elles étaient dues en partie à la résonnance des états vibratoires des atomes. On les appelle quelquefois forces de London.

2°) Les forces ioniques, de nature électrostatique qui s'exercent entre ions de charges contraires et obéissent à la loi de Coulomb en $1/d^2$ on les appelle encore forces hétéropolaires.

3°) Les forces métalliques qui s'exercent entre atomes de métaux de même électropositivité ou d'électropositivité peu différentes.

4°) Les forces covalentes qui s'exercent entre atomes de métalloides de même électronégativité, ou d'électronégativité peu différentes.

Ces deux derniers types sont catalogués comme forces homopolaires. Leur nature est encore mal connue ; elle résulte de phénomènes de résonnance électronique, que l'on n'a su encore analyser complètement que dans le cas de la liaison H — H(la molécule H^2).

Il n'y a aucune discontinuité dans ce classement, et très nombreux sont les cas où les liaisons sont dues à des forces de caractères intermédiaires. Il est commode de représenter le caractère d'une liaison dans un diagramme tétraédrique (fig. 79) : le tétraèdre de Grimm. Une liaison sera représentée par un point dont les coordonnées tétraédriques sont proportionnelles à la contribution de chacun

* Ce calcul est une des excellentes réalisations de la mécanique ondulatoire.

de ces types : les sommets représentent chacun l'un de ces types à l'état pur.

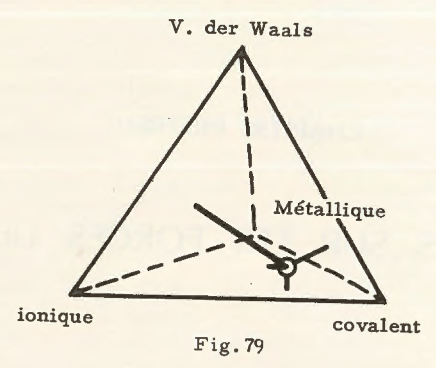


Fig. 79

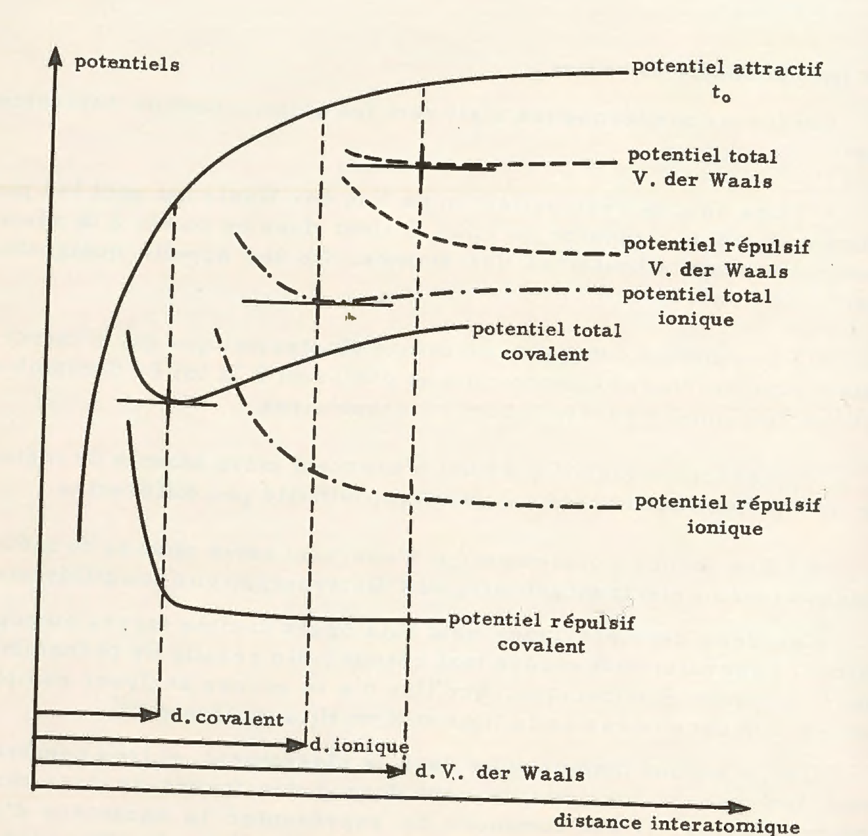


Fig. 80. - Relations de potentiels répulsifs et attractifs suivant le type chimique de la liaison (schéma de principe)

A l'inverse de ces forces attractives, les atomes exercent toujours

entre eux des forces répulsives, de nature mal déterminée, que l'on appelle forces élastiques de répulsion. Lorsque les forces répulsives équilibrent les forces attractives, les atomes se trouvent à leurs distances d'équilibre les uns par rapport aux autres. La faible compressibilité des cristaux montre que ces forces répulsives augmentent très rapidement quand les atomes sont quelque peu rapprochés les uns des autres.

Lorsque les atomes sont en équilibre les uns par rapport aux autres, les champs résultant des forces attractives et répulsives est nul. On dit encore que le potentiel résultant (attractif + répulsif) est minimum (voir livre II). - fig. 80.

Suivant que la courbe du champ répulsif coupe la courbe du champ attractif dans le domaine où le caractère Van der Waals domine (quand les atomes se trouvent à 3,5 - 4 Å l'un de l'autre), ou dans le domaine où le caractère homopolaire domine (quand les atomes sont à 1-2 Å l'un de l'autre), les forces de liaisons du cristal sont de l'un de l'autre type.

Les distances d'équilibre sont appelées suivant le cas : distance de Van der Waals, distance ionique, distance métallique, distance covalente.

A. - REPRÉSENTATION DES ATOMES PAR DES SPHÈRES

Le fait que deux atomes d'une structure, liés par des forces de l'un des types précédents ne peuvent s'approcher, à moins d'une certaine distance minima, peut être schématisé en attribuant à chaque atome une sphère "d'encombrement". On définira, suivant le cas, le rayon de Van der Waals, le rayon ionique, le rayon métallique ou le rayon covalent de ces sphères. Ces deux derniers sont appelés rayons neutres par opposition aux rayons ioniques.

Ainsi, le rayon de Van der Waals de l'atome d'Argon est 1,91 Å. Cette valeur représente la moitié de la distance 3,82 Å entre deux atomes voisins dans la structure de l'Argon solide. Le rayon covalent de l'iode est 1,35 Å, qui représente la moitié de la distance 2,70 Å, entre deux iodes voisins appartenant à la même molécule I^2, dans le cristal d'iode.

L'expérience a montré que cette représentation de l'atome par une sphère de rayon donné, caractéristique de la façon dont il se lie à d'autres atomes, était significative : les rayons ainsi définis sont des propriétés additives, ou tout au moins approximativement additives.

Ainsi, si l'on détermine, dans le soufre orthorhombique, que le rayon neutre du soufre est 1,05 Å et celui de l'antimoine, dans l'antimoine rhomboédrique 1,43 Å, la distance S - Sb que l'on doit trouver dans la stibine est : 2,48 Å. On a mesuré 2,50 et 2,52 Å.

De même le rayon ionique du Cl^- est : 1,80 Å, et le rayon ionique de Na^+ 1,03 Å, la distance Na-Cl dans le chlorure de sodium cristallisé est 2,83 Å.

Tout se passe comme si les atomes, sous chacun de leur état possible de liaison, pouvaient être remplacés par une sphère caractéristique.

Ainsi, pour le Brome (élément 35) :

rayon de Van der Waals :	1,75 Å
rayon ionique Br^- :	1,96 Å
rayon covalent Br :	1,17 Å
rayon ionique Br^{7+} :	0,39 Å

Les tableaux suivants donnent, en Angströms (10^{-8} cm) les rayons caractéristiques des éléments.

Nombre d'électrons	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Eléments	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F
Rayons neutres	0,53	?	1,51	1,13	0,86	0,77		0,66	0,64
Rayons ioniques			0,70	0,30	0,20?	0,15?	0,11?	0,09?	0,07?
Etat d'ionisation			1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
" "						1,63	1,48	1,35	1,33
" "						4-	3-	2-	1-

Nombre d'électrons	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Eléments	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
Rayons neutres	1,59	1,85	1,45	1,25	1,17	1,10	1,05	1,01	1,91
Rayons ioniques	-	1,00	0,75	0,55	0,40	0,34?	0,29?	1,25?	
Etat d'ionisation		1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+	
" "						1,86	1,82	1,80	
" "						3-	2-	1-	

Nombre d'électrons	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Eléments	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
Rayons neutres	2,25	1,96	1,63	1,45	1,31	1,25	1,12	1,24	1,25
						1,35	1,50		
Rayons ioniques	1,35	1,05	0,83	0,60	0,59?	0,52?	0,46?		
Etat d'ionisation	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+		
" "				0,70	0,57	0,70	0,52	0,67	0,65
				3+	4+	3+	4+	3+	3+
" "				0,76	0,75		0,83	0,80	0,78
				2+	3+		2+	2+	2+

Nombre d'électrons	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Eléments	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rayons neutres	1,24	1,29	1,31	1,26	1,22	1,18	1,14	1,17	2,01
	1,32		1,47	1,38					
Rayons ioniques		0,96	0,83	0,65	0,55	0,47?	0,42?	0,39?	-
		1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+	
" "		0,77			0,65	0,69			
		2+			2+	3+			
" "	0,74					1,91	1,93	1,96	
	2+					3-	2-	1-	

Nombre d'électrons	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Eléments	Rb	Sr	Yr	Zr	Nb	Mo	Mr	Ru	Rh
Rayons neutres	2,44	2,13	1,79	1,60	1,42	1,36	?	1,32	1,34
Rayons ioniques	1,50	1,18	0,95	0,80 ?	0,70?	0,62?	0,52		
Etat d'ionisation	1+	2+	3+	4+	5+	6+	6+		
					0,67 4+	0,68 4+		0,60 4+	0,65 4+ 0,75 3+

Nombre d'électrons	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Eléments	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	X
Rayons neutres	1,37	1,45	1,48 1,65	1,42 1,68	1,40	1,43	1,43	1,35	2,20
Rayons ioniques		1,13	1,03	0,95	0,65	0,62?	0,56?	0,50?	-
Etat d'ionisation		1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+	
					1,02 2+	0,90 3+ 2,08 3-	0,84 4+ 2,12 2-	2,20 1-	

Nombre d'électrons	55	56	(57-71)	72	73	74	75	76	77
Eléments	Cs	Ba	terres rares	Hf	Ta	W	Re	Os	Pt
Rayons neutres	2,62	2,87	(1,74 1,93)	1,66	1,43	1,36	1,37	1,35	1,35
Rayons ioniques Etat d'ionisation	1,70	1,38	(1,04 0,97)			0,65 6+ 0,68 4+		0,65 4+	0,65 4+

Nombre d'électrons	78	79	80	81	82	83	84	85	92
Eléments	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	-	U
Rayons neutres	1,38	1,44	1,48 1,73	1,50 1,67	1,74	1,55			1,33 1,41
Rayons ioniques	0,55	1,37	1,10	0,95?	0,80?	0,74?			1,04
Etat d'ionisation	2+	1+	2+	3+	4+	5+			3+
	0,52 4+		1,72 1+	1,50 1+	1,18 2+	1,20 3+			0,89 4+

D'une façon générale nous remarquons :

1°) qu'un atome donné parait d'autant plus gros que, par effet d'ionisation, il comporte plus d'électrons.

2°) que, dans une même période, les dimensions vont en décroissant à mesure que le nombre d'électrons augmente.

3°) qu'il ne parait pas y avoir de discontinuité entre les rayons métalliques et les rayons covalents des éléments qui se suivent à l'intérieur d'une même période.

4°) que les rayons de Van der Waals ne sont pas forcément les plus grands en dimensions. Ainsi le rayon de Br^- dépasse le rayon de Van der Waals de Br. De même le rayon de Van der Waals de l'atome de gaz rare est plus faible que le rayon ionique de l'alcalin qui le suit immédiatement.

5°) que les atomes ou ions de même rang dans les périodes successives de la classification sont d'autant plus gros qu'ils correspondent à un nombre d'électrons plus élevé.

Par exemple :

Li	1,51 Å	Li^+	0,70Å
Na	1,85	Na^+	1,0
K	2,25	K^+	1,35
Rb	2,44	Rb^+	1,50
Cs	2,62	Cs^+	1,70
O	0,66	O^{--}	1,33
S	1,05	S^{--}	1,82
Se	1,14	Se^{--}	1,93
Te	1,35	Te^{--}	2,20

REMARQUE : La règle d'additivité des rayons n'est qu'approximative même dans le domaine des liaisons ioniques, où, pourtant, elle s'applique le mieux.

En particulier les rayons de Van der Waals qui correspondent à des liaisons faibles ne sont donnés qu'à titre indicatif.

Pour les liaisons covalentes : Elles sont souvent plus petites que celles que l'on calcule par la somme des rayons, et cela résulte de résonances électroniques superposées : exemple C - O = 1,06 Å, au lieu de 1,43 Å dans la molécule CO_2. De plus les liaisons covalentes sont des liaisons dirigées : cela veut dire que les angles des liaisons pour un métalloïde bivalent ne sont pas quelconques, mais virtuellement déterminés par le mode d'hybridation des couches électroniques qui entrent en résonnance avec celles des éléments combinés avec lui.

Ainsi l'angle des liaisons $\widehat{S-S-S}$ dans la molécule S_8 de soufre orthorhombique est de 103° ; on retrouvera des valeurs très voisines de 103° chaque fois que le soufre se combinera à un autre élément suivant le même type d'hybridation : par exemple dans $S\,Cl_2$, Cl - S - Cl = 103°.

De même l'angle des quatre liaisons de carbone avec les atomes voisins dans le diamant est 109°28' ; angle que l'on retrouve dans toutes les molécules chaque fois que le carbone est "saturé". Par exemple, dans le carborundum SiC, dans les molécules comme $C\,Br_4$ et celles des carbures aliphatiques.

Dans ces conditions, l'assimilation à une sphère d'un atome métalloïde n'est guère justifiable. Si elle est cependant faite, c'est pour conserver la notion utile de rayon covalent.

B. - ASSEMBLAGES DE SPHÈRES

Nous n'entrerons dans aucun détail sur l'interprétation des forces de liaisons, et nous nous contenterons de décrire les structures cristallines en représentant les atomes par des sphères. En principe ces sphères sont tangentes entre elles et une structure cristalline peut être décrite en première approximation comme un assemblage de sphères.

La représentation de sphères tangentes rendant le schéma d'une structure indéchiffrable, on se contente pour rendre ce schéma plus lisible de représenter chaque atome par une sphère de rayon plus petit : par exemple égal à la moitié du rayon théorique.

Dans l'ensemble, les structures se divisent, du point de vue géométrique, en trois catégories.

1°) Les structures que l'on peut considérer comme des assemblages de sphères toutes tangentes entre elles. Elles réalisent des modèles d'assemblages compacts de sphères tels qu'un atome s'y trouve en contact avec le nombre maximum de sphères voisines.

Ce sont les structures des gaz rares cristallisés (forces de Van der Waals) - les structures des métaux (forces métalliques). Les structures des sels (forces ioniques).

Toutes ces forces de liaison résultent de champs de forces de symétrie sphérique (puisque les atomes y sont vraiment assimilables à des sphères).

2°) Les structures que l'on peut considérer comme des assemblages de sphères, dont certaines seulement sont tangentes entre elles.

Elles réalisent des modèles d'assemblages non compacts de sphères ; celles-ci peuvent laisser entre elles de larges lacunes vides on les appelle encore des "structures ouvertes" par opposition aux structures compactes (close-packed en anglais). Les liaisons entre sphères sont peu nombreuses et dirigées : ce sont les structures à caractère covalent.

3°) Les structures intermédiaires résultent de liaisons à caractères intermédiaires.

CHAPITRE II

STRUCTURE DE MÉTAUX

La plupart des métaux présentent une structure cristalline qui les assimile à un type d'assemblage compact ou semi-compact de sphères.

A. - ASSEMBLAGES COMPACTS DE SPHÈRES TANGENTES

Ils sont de deux types, qui sont équivalents au point de vue de "remplissage de l'espace", dans ces deux types, le coefficient de remplissage (rapport du volume des sphères au volume total) est égal à 0,740.

Ce sont les assemblages "hexagonal compact" (h.c.) et "cubique faces centrées" (c.f.c.). Dans ces deux types les sphères s'assemblent en plans superposés identiques, de symétrie hexagonale. Lorsque l'on rassemble des sphères sur un plan de façon qu'elles occupent la plus petite surface elles se disposent suivant le schéma représenté sur la figure 81.

Par chaque sphère passe un axe hexagonal perpendiculaire au plan. Chaque sphère est tangente à six sphères dont les centres sont sur les sommets d'un hexagone régulier. Les sphères dérivent l'une de l'autre par les translations d'un réseau hexagonal plan : ($a = b = 2R$, $\gamma = 120°$). Ces plans se superposent les uns aux autres, de façon à occuper le plus faible volume. Chaque sphère du plan supérieur repose sur trois sphères du plan inférieur. Ces quatre sphères limitent une "lacune tétraédrique" (les centres des sphères qui limitent la lacune sont sur les sommets d'un tétraèdre régulier). Réciproquement chaque sphère du plan inférieur est sur le sommet d'un tétraèdre régulier dont la base est formée par trois sphères du plan supérieur.

Ainsi à chaque sphère correspondent deux lacunes tétraédriques. Si N est le nombre d'atomes du cristal, le nombre de lacunes [T] est 2 N. Un tel mode de superposition de plans engendre aussi des "lacunes octaédriques". Ces lacunes sont limitées par six sphères, trois sur le plan inférieur dont les centres forment un triangle équilatéral, trois sur le plan supérieur dont les centres forment un triangle équilatéral opposé au premier. Les positions des centres de ces six sphères sont sur les sommets d'un octaèdre régulier. Par le centre de ces lacunes [O] passe un axe ternaire normal aux plans.

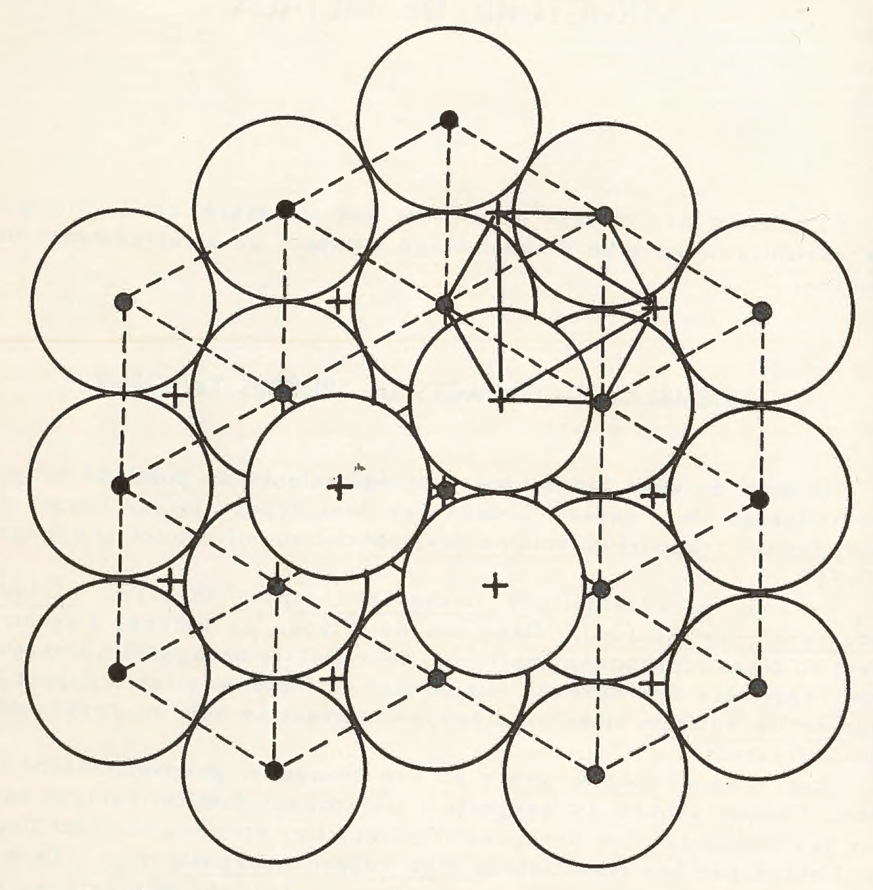


Fig.81.- Assemblage de deux lits hexagonaux d'atomes sphériques (assemblage h.c.)

Une lacune [O] est indiquée en haut à droite

En ne considérant que les lacunes [O] et [T] comprises entre deux plans, on voit qu'elles se complètent mutuellement et qu'il y a N lacunes [O] pour 2 N lacunes [T].

Deux plans de sphères superposés dérivent l'un de l'autre par une translation $\vec{c}$. $\vec{c'}$ est la translation normale au plan : elle est égale à la hauteur du tétraèdre de base a = 2 R : $c' = \sqrt{\frac{2}{3}}\,a$.

On peut calculer la densité d'un cristal métallique possédant l'un de ces types de structure, si l'on connaît le poids atomique de l'élément P_A et la période hexagonale a :

Le poids d'un atome est : $\frac{P_A}{N}$ (N nombre d'Avogadro = 6.06 10^{23})

Le volume de l'atome est : $\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{1}{6}\pi a^3$

Le volume effectivement occupé par un atome est :

$$V = \frac{v}{0,740} = \frac{\pi a^3}{4,44}$$

La densité est donc : $d = \frac{P_A}{N} \times \frac{4,44}{\pi a^3}$

B. - STRUCTURES HEXAGONALES COMPACTES, STRUCTURES CUBIQUES FACES CENTRÉES

Ces deux types d'assemblage ne diffèrent que par le mode de superposition des plans hexagonaux.

Appelons : A : le plan hexagonal origine
B : le plan qui lui est superposé,

soit 000 les positions des atomes sur le plan A. Sur le plan B, les positions seront obtenues par translation : $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\sqrt{\frac{2}{3}}$

Dans l'assemblage hexagonal (fig.81), le troisième plan est superposé au plan A. Cet assemblage est donc formé de la succession de plans - ABABAB (fig.83a).

Sa période verticale est égale à la distance de deux plans :

$$2 \times \sqrt{\frac{2}{3}}\,a = 1,633\ a$$

Le réseau des positions atomiques est donc un réseau hexagonal.

$$a = b \quad \frac{c}{a} = 1,633 \quad \gamma = 120°$$

et la structure est définie pa les positions atomiques dans le motif.

$$000 \quad \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Dans l'assemblage cubique faces centrées (fig. 82) le troisième plan C dérive du deuxième plan B par une translation :

$$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}$$

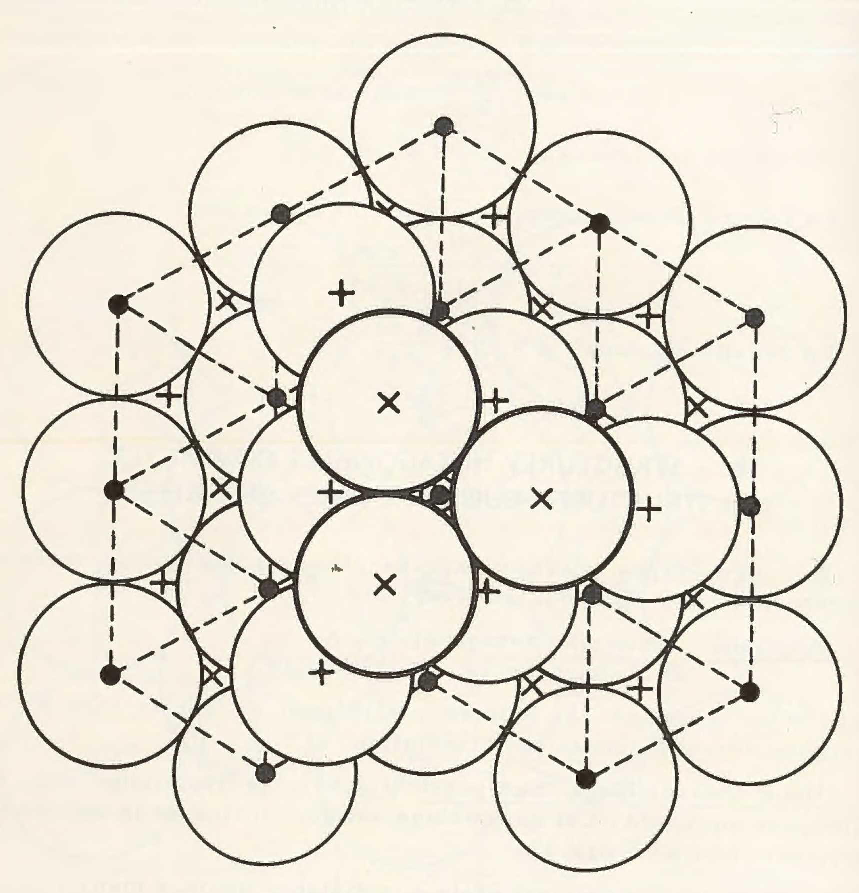


Fig. 82. - Assemblage c.f.c.

Le quatrième plan est un plan A superposé au premier. Cet assemblage est donc formé de la succession de plans ABCABCABC - sa période verticale est égale à : $\frac{3\sqrt{2}\,a}{\sqrt{3}} = \sqrt{6}\,a$

Le réseau hexagonal de cet assemblage est donc :

$$a = b \quad \frac{c}{a} = 2{,}45 \quad \gamma = 120°$$

et la structure est définie par les positions atomiques dans le motif :

$$000 \quad \frac{2}{3}\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} \quad \frac{1}{3}\frac{2}{3}2\sqrt{\frac{2}{3}}$$

Mais ce réseau hexagonal possède une symétrie cubique : il correspond au réseau cubique faces centrées. Considérons ce réseau disposé de façon que l'une de ces mailles rhomboédriques ait son axe ternaire vertical. C'est un des quatre axes ternaires du cube (voir fig. 57-58). Les plans (111) cubiques se succèdent à une distance égale à : $a_0/\sqrt{3}$.

Chacun de ces plans est un réseau plan hexagonal. La succession des plans est identique à la succession ABCABCA.

La maille de ce réseau cubique (c.f.c.) est : $a_0 = a\sqrt{2} = 2R\sqrt{2}$
Le nombre d'atomes par maille est quatre et les positions atomiques sont définies dans ce réseau cubique par :

$$000 \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \quad \frac{1}{2}0\frac{1}{2} \quad 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

Dans l'assemblage h.c. les lacunes tétraédriques forment des chaines parallèles à l'axe hexagonal ; séparées par des chaines de lacunes octaédriques. Dans l'assemblage c.f.c., les lacunes se succèdent parallèlement à l'axe ternaire, en chaines mixtes : T-O-T-T-O-T-T-O.

Ce sont les deux arrangements grâce auxquels des tétraèdres complètent des octaèdres pour "remplir l'espace".

Ces deux types de structure sont équivalents comme remplissage, mais différents comme symétrie et également différents comme contenu énergétique.

En effet, dans chacun de ces types, le nombre de coordination d'un atome (c'est-à-dire le nombre des atomes voisins avec lequel il est directement lié) est 12 - Il y a six voisins dans le même plan, trois dans le plan supérieur et trois dans le plan inférieur soit douze voisins sur la première sphère de coordination de rayon a. Le polyèdre limité par ces voisins est un dodécaèdre* dans le cas d'une structure c.f.c. et une forme trigonale* dans le cas d'une structure h.c. Mais cette différence géométrique ne se marque pas dans le contenu énergétique de ces douze premières liaisons.

Les seconds voisins, ou, comme l'on dit encore, les atomes situés sur la deuxième sphère de coordination, à la distance $a\sqrt{2}$ sont six dans les deux types de structure et les liaisons (de type Van der Waals) qui l'unissent à l'atome central correspondent au même contenu énergétique.

* Dodécaèdre rhomboïdal cubique et forme (100), 1/2 ($\bar{2}$11) trigonale.

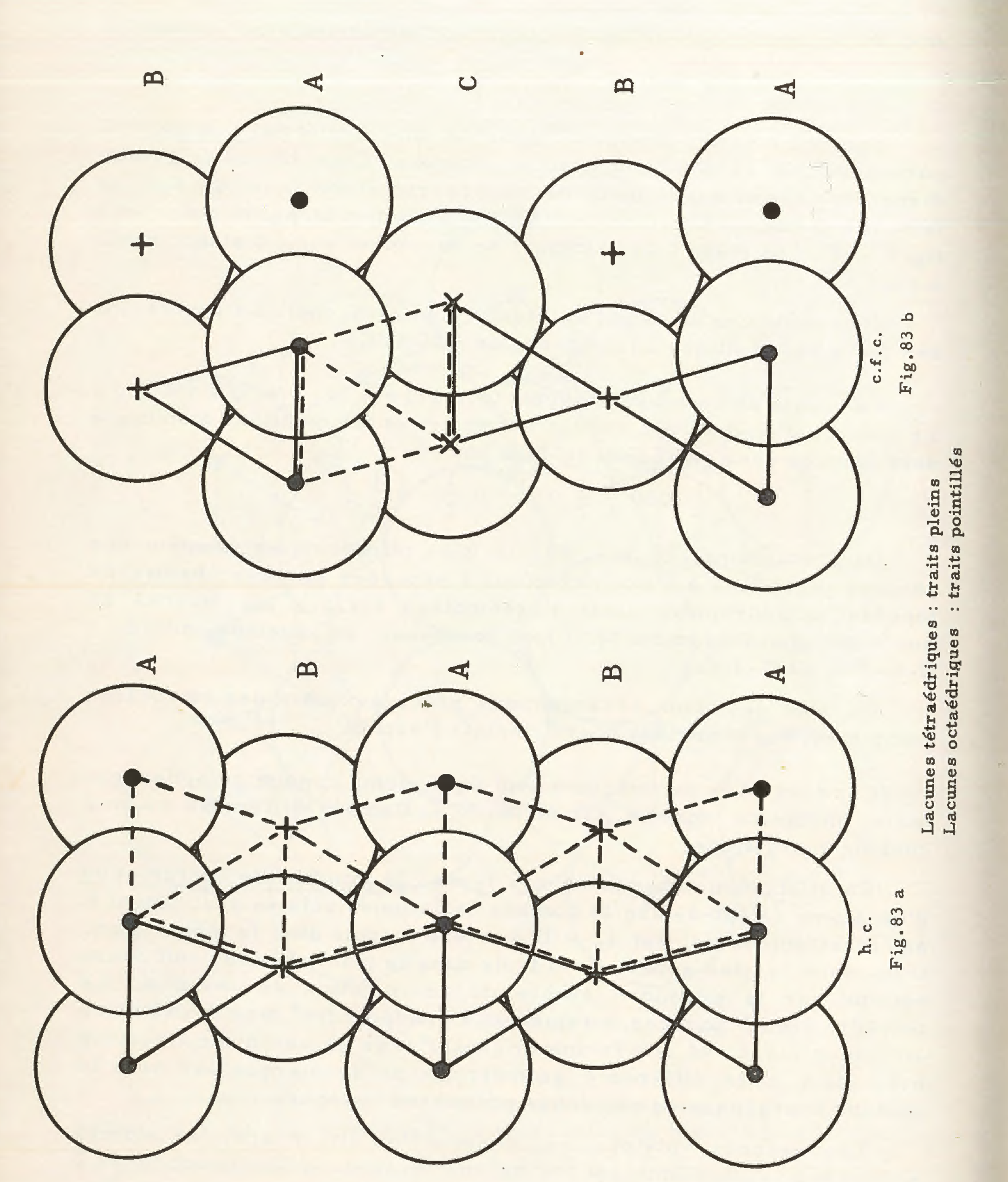


Fig.83 b c.f.c.

Fig.83 a h.c.

Lacunes tétraédriques : traits pleins
Lacunes octaédriques : traits pointillés

Ce n'est que pour les atomes plus lointains que les coordinations diffèrent et par conséquent les énergies diffèrent :

- dans les structures h.c., il y a deux voisins seulement à la distance $a\sqrt{\frac{8}{3}}$ et 18 à a $\sqrt{3}$.
- dans les structures c.f.c. il y a vingt quatre voisins à $a\sqrt{3}$.

Il en résulte que, bien qu'apparemment équivalentes, les deux structures diffèrent en valeur énergétique, mais très peu : c'est la structure c.f.c. qui correspond à l'énergie la plus grande, c'est elle qui est la plus stable.

Une autre différence vient de ce que la structure h.c. possède un plan de symétrie perpendiculaire à son axe principal, que la structure c.f.c. ne possède pas. Si l'on veut remonter à la symétrie de la cause (principe de Curie p.23), cela veut dire que pour qu'un métal cristallise suivant le type h.c. il faut que l'atome métallique possède un axe principal de symétrie : Ce ne peut être qu'un atome de symétrie sphérique (qui produirait un cristal c.f.c.) mais un atome dont la symétrie est celle d'un ellipsoïde de révolution.

Ainsi s'explique que, très rarement, et pour ainsi dire jamais, les mailles hexagonales des métaux qui cristallisent suivant le type h.c. soient caractérisées par la valeur : c/a = 1,633.

Pour les métaux hexagonaux, elle est légèrement plus faible (entre 1.54 et 1.63) comme si les atomes étaient des ellipsoïdes légèrement aplatis - sauf dans deux cas, le zinc (c/a = 1.87) et le cadmium (c/a = 1.88) où elle est plus forte, comme si les atomes étaient des ellipsoïdes allongés.

Le tableau suivant donne les principaux métaux qui cristallisent dans l'un ou l'autre de ces systèmes compacts.

h.c.	Be	Mg	Ca	Zn	Cd	(terres rares)	etc...
c.f.c.	Al	Cu	Ag	Au	Pb	Pt	etc...

Certains se présentent sous les deux espèces : ce sont des formes allotropiques : Ca, Co, Ni, etc...

C. - ASSEMBLAGES PSEUDO-COMPACTS : MÉTAUX CUBIQUES CENTRÉS (C.C.)

Un tiers environ des métaux usuels se présentent avec une structure cubique centrée : les atomes sont localisés sur les noeuds d'un réseau centré (voir fig.57), si R est le rayon atomique, le réseau cubique a pour période : $a_0 = 4\ R/\sqrt{3}$.

Le motif est déterminé par les positions atomiques en $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.
Cet assemblage de sphères est semi-compact : le coefficient de remplissage n'est que de 0,68 ; les lacunes y sont donc plus volumineuses que dans les assemblages compacts précédents. Ces lacunes ont toutes la même forme : les atomes qui les limitent sont sur les sommets d'un octaèdre quadratique. Dans un cristal de N atomes, il y a 1,5 N lacunes.

Perpendiculairement à un axe ternaire du réseau cubique on peut déterminer une maille rhomboédrique - voir fig. 57 - et une maille hexagonale. Examiné comme un réseau hexagonal, nous pouvons considérer le cristal formé de plans hexagonaux superposés.

La maille hexagonale de ce plan est : $a' = a_0\sqrt{2} = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$. Les plans successifs sont distants de : $\frac{1}{3}\,2R = \frac{1}{6}\,a'\sqrt{\frac{3}{2}}$. Il y a trois plans successifs dans une maille hexagonale celle-ci est donc caractérisée par : $c'/a' = \sqrt{3} \big/ 2\sqrt{2}$.

On passe d'un plan hexagonal au suivant par une translation : $\frac{2}{3}\vec{a}' + \frac{1}{3}\vec{a}' + \frac{1}{3}\vec{c}'$.

Chaque atome possède huit voisins situés sur les sommets du cube dont l'atome occupe le centre. On dit que le nombre de coordination est huit et que la coordination est cubique. Mais les second voisins, ne sont pas loin ; ce sont les six atomes qui occupent les centres des six mailles voisines. Si les premiers sont sur la sphère 2 R de coordination, ceux-ci se trouvent sur la sphère $\frac{4R}{\sqrt{3}}$. Le rapport de cette distance des seconds voisins à la distance aux premiers voisins est $\frac{2}{\sqrt{3}} = \frac{115}{100}$ (voir fig. 57).

Cette faible différence (15 %) entre les longueurs de liaison, se traduit par une faible différence énergétique. Aussi a-t-on l'habitude d'étendre la définition de la coordination en lui donnant, dans ce cas un sens plus large : le nombre de coordination de l'assemblage c.c. est 14 (= 8 + 6). On dit quelquefois que c'est une coordination rhombododécaédrique (les quatorze voisins sont sur les sommets d'un dodécaèdre rhomboïdal).

Les métaux usuels qui cristallisent avec cette structure cubique centrée sont :

La Ba Fe Mo Zr W etc...
Na
K
Rb
Cs

Des cas fréquents d'allotropie montrent que cette structure correspond à une énergie peu différente des structures plus compactes :

Cr et Ti sont connus également sous la forme h.c.
Li et Fe sous la forme c.f.c.

Bien que les structures de métaux purs soient extrêmement simples la liaison métallique reste un problème non encore résolu : l'idée que l'on se fait actuellement d'un cristal métallique est celle d'un réseau d'ions + dont la cohésion est assurée par les électrons de valence partiellement délocalisée (électrons libres) : ceux-ci assurent en particulier la conductibilité électrique.

CHAPITRE III

STRUCTURE DE SELS

A. - GÉNÉRALITÉS

Les sels cristallisés sont composés d'ions de signes contraires qui s'attirent électrostatiquement. Max Born a montré que tout se passe comme si les ions s'attiraient (ou se repoussaient) suivant la loi de Coulomb $\frac{e^2}{d^2}$: les calculs d'énergie basés sur cette hypothèse concordent avec les données de l'expérience. Ces champs "coulombiens" sont isotropes ; le champ d'action d'un ion dans un cristal a une symétrie sphérique : les ions peuvent être assimilés à des sphères. Pour chaque sorte d'ions on a déterminé le rayon ionique qui le caractérise (voir le tableau).

Un cristal "ionique" est analogue à un assemblage compact de sphères inégales, électriquement chargées.

1°) Le problème purement géométrique de la détermination du type d'assemblage A_m B_n, où A est un anion sphérique de taille relativement grande, et de charge - ne, et B, un cation sphérique, de taille relativement petite, et de charge + me, n'a pas encore reçu de solution générale. On peut tout au moins en dégager les conditions principales.

Les gros ions - anions en général - doivent se grouper "compactement" (close-packing en anglais) autour des petits ions (cations en général).

La proposition inverse n'est pas valable : en effet, à égalité de charges, un petit ion exerce à sa périphérie un champ électrique plus intense qu'un gros ion.

Ainsi les cations s'entourent du nombre maximum d'anions et ce nombre est fonction des tailles relatives des anions et des cations.

C'est la loi de l'enveloppement maximum.

On peut préciser à l'avance quelques valeurs.

- Si le rapport des rayons est : R^+/R^- - $\leqslant$ 0,154, le cation central peut être entouré de trois anions tangents entre eux.
  La coordinance du cation est 3 triangulaire.
- Si le rapport est : $R^+/R^- = 0,224$, le cation central peut être entouré de quatre anions tangents entre eux.
  La coordinance du cation est 4 tétraédrique.
- Si le rapport est : $R^+/R^- = 0,414 = \sqrt{2} - 1$, le cation central peut être entouré de six anions tangents entre eux.
  La coordinance du cation est 6 octaédrique.
- Si le rapport est : $R^+/R^- = 0,732 = \sqrt{3} - 1$, le cation central peut être entouré de huit anions tangents entre eux.
  La coordinance du cation est 8 cubique.
- Enfin si les anions sont de la même taille que le cation ($R^+/R^- = 1$) on arrive à un cas d'assemblage compact de sphères égales.
  La coordinance du cation serait 12.

Pratiquement, on ne trouve que rarement dans les structures ioniques, des coordinations impaires 5, 7 et 9, 11 et très rarement la coordinance 10.

2°) Les ions de même signe se repoussent. Cette condition est toujours remplie pour les cations, puisque ceux-ci sont enveloppés d'anions ; elle est importante à considérer pour les anions : Dans une structure saline, les anions ne peuvent se rapprocher les uns des autres, à moins de deux fois leur rayon ionique.

Toute structure saline, de type ionique, doit remplir ces deux conditions. Si l'une ou l'autre des conditions n'est pas remplie, nous devrons en déduire que les ions ne se comportent plus tout-à-fait en ions sphériques. Ils sont polarisés (déformés) et leurs liaisons prend alors un caractère dirigé, c'est-à-dire covalent.

B. - EXEMPLES DE STRUCTURES TYPES

Fort peu de structures cristallines peuvent être considérées comme purement ioniques.

Structure de Na Cl

On peut décrire cette structure de la manière suivante :

Les anions Cl^- considérés isolément forment un assemblage compact c.f.c.

$$Cl - Cl = 3,98 \text{ Å}$$

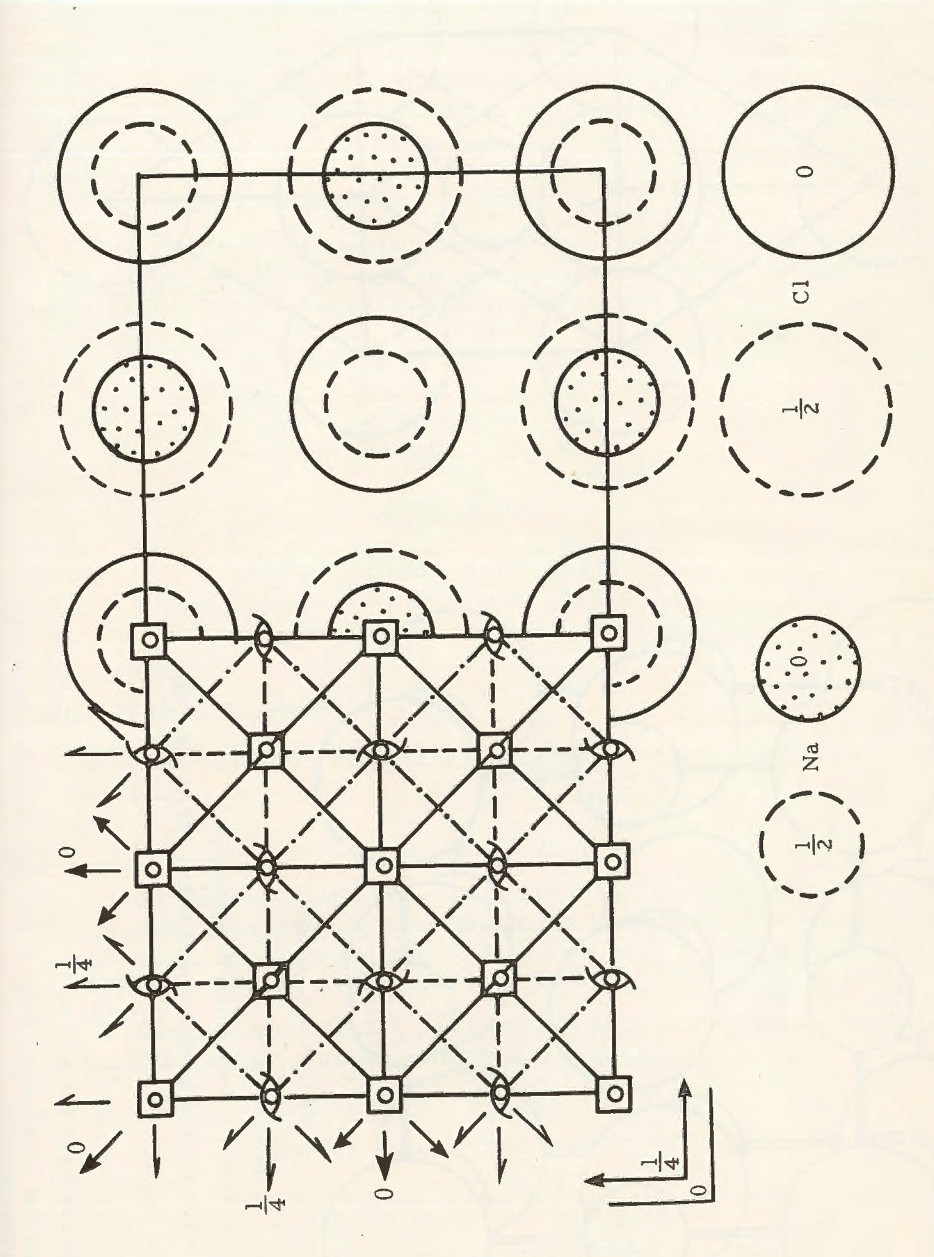


Fig. 84 a

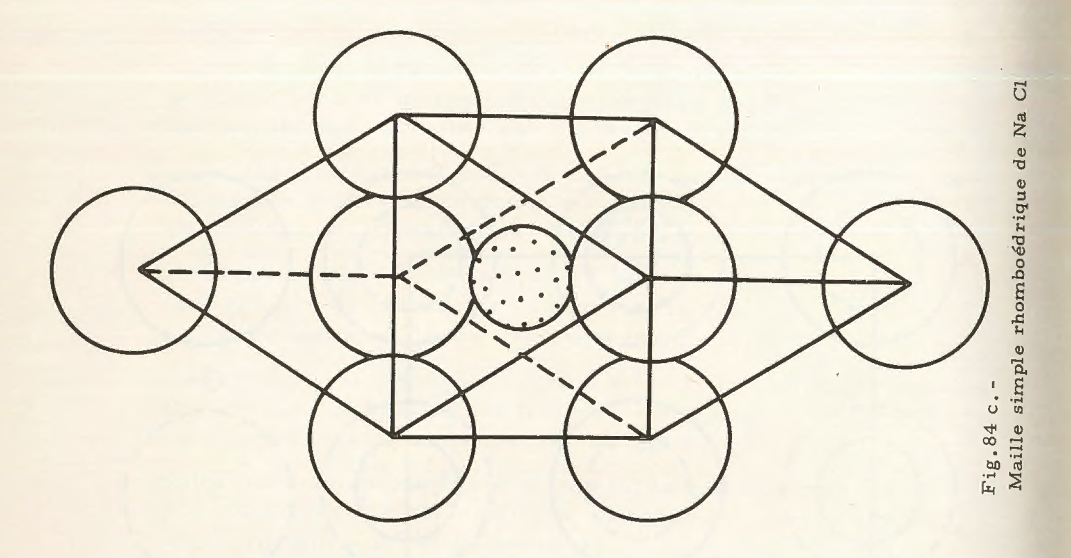


Fig.84 c.- Maille simple rhomboédrique de Na Cl

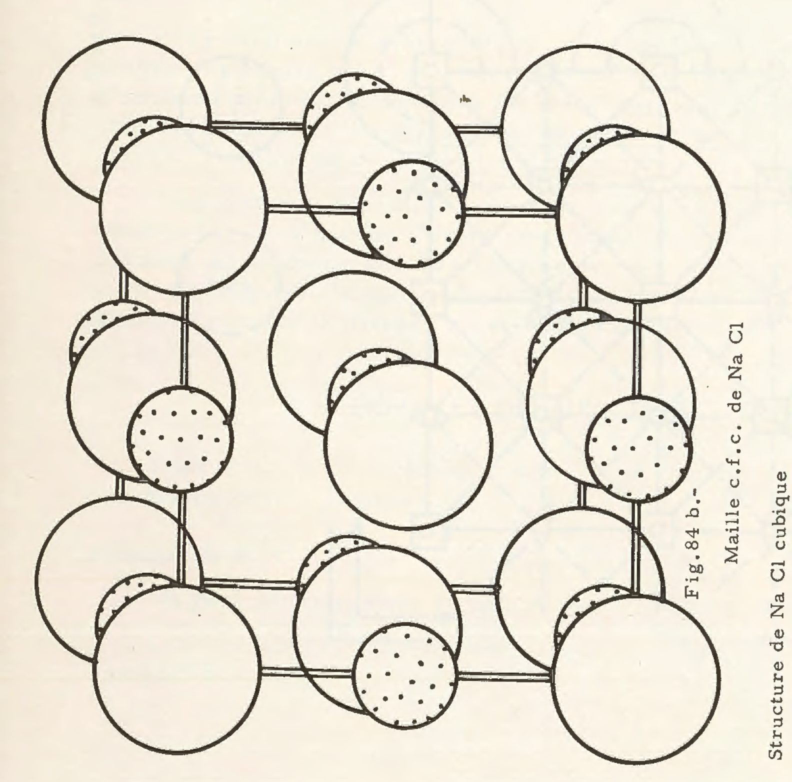


Fig.84 b.- Maille c.f.c. de Na Cl

Structure de Na Cl cubique

Groupe de symétrie F-m3m (O_h^5 de Schoenflies)

(un atome en position générale se reproduit 192 fois (4 x 48)

positions des Cl^- : 000 $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$

positions des Na^+ : $\frac{1}{2}00$ $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ $00\frac{1}{2}$ $0\frac{1}{2}0$

(4 molécules Na Cl par maille)

Le motif est formé de Cl^-(000) et Na^+ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ répétés suivant les translations du c.f.c.

Cette distance est légèrement plus grande que 2 $R_{C\ell^-}$ = 3.60 Å comme il se doit, puisque les anions se repoussent. Les Na^+ occupent toutes les lacunes octoaédriques de cet assemblage, et, comme il y a autant de lacunes que de sphères, la formule Na Cℓ se trouve réalisée.

La coordinance de Na^+ est donc six octaédrique et cela correspond bien aux conditions imposées par le rapport des rayons : en effet, ce rapport R $Na^+/Rc\ell^-$ = 0,55 est compris entre la valeur 0,414 pour laquelle la cation peut commencer à avoir la coordinance 6, et 0,732, qui lui permettrait d'avoir une coordinance 8.

Les sels qui ont la structure de Na Cℓ sont nombreux parmi les halogénures, les oxydes, les sulfures, mais sauf pour les halogénures, le caractère des liaisons n'est généralement pas pur.

Li F	Li Cℓ	Li Br	Li I	
Na F	Na Cℓ	Na Br	Na I	
K F	K Cℓ	K Br	K I	
Rb F	Rb Cℓ	Rb Br	Rb I	
			(NH_4) I	...
Ag F	Ag Cℓ	Ag Br		
Mg O*	Ca O	Sr O	Ba O	
Mn O	Fe O	Co O	Ni O	...
Mg S	Ca S	Sr S	Ba S	Pb S* ...

Structure de Li_2O (cubique)

Les atomes O^{--}, considérés isolément forment un assemblage compact c.f.c.

$$O - O = 3,26 \text{ Å}$$

Cette distance est plus grande que 2 RO^{--}(2,70 Å) : les anions se repoussent. Les Li^+ occupent toutes les lacunes tétraédriques de cet assemblage. Et, comme il y a deux fois plus de lacunes [T] que de sphères, la formule Li_2O se trouve réalisée.

La coordinance de Li^+ est 4 tétraédrique, ce qui correspond aux conditions imposées par le rapport des rayons :

$$R_{Li^+}/RO^{--} = 0,7/1.35 = 0,51$$

Les sels et oxydes qui correspondent à cette structure sont peu nombreux :

Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O
Li_2S	Na_2S	K_2S	Rb_2S

* Mg O = périclase, Pb S = galène.

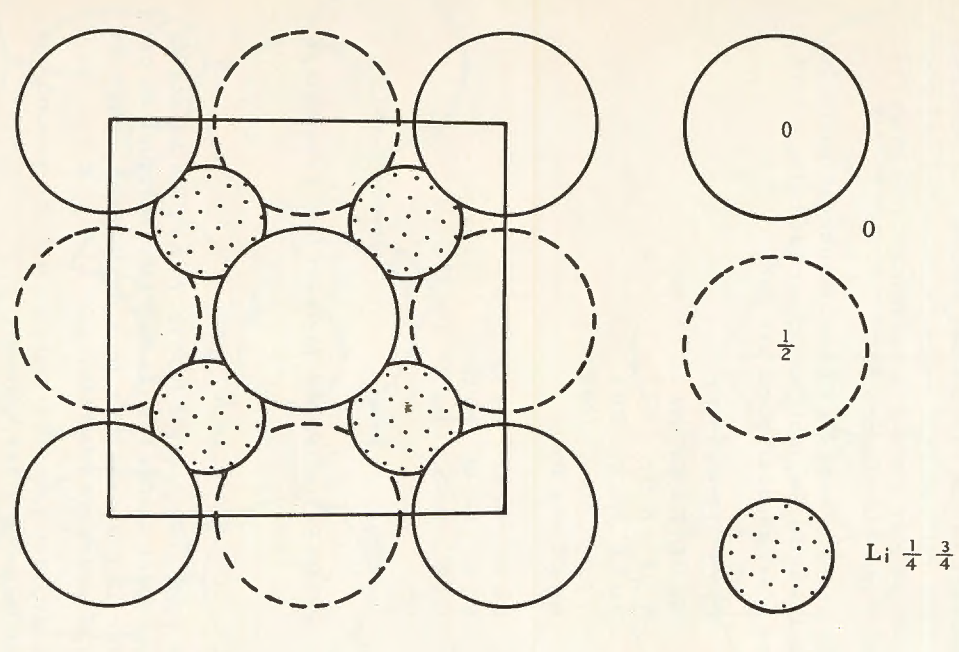


Fig.85 a.- Li_2O

Structure de Li_2O cubique.
Groupe de symétrie F-m3m (O_h^5 de Schoenflies)
positions des O^{--} : 000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
positions des ions : $\frac{111}{444}$, $\frac{133}{444}$, $\frac{313}{444}$, $\frac{331}{444}$
$\frac{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}{444}$, $\frac{\bar{1}11}{444}$, $\frac{1\bar{1}1}{444}$, $\frac{11\bar{1}}{444}$
(4 molécules Li_2O par maille)
le motif est formé de O^{--}(000)
et 2 Li^+($\frac{111}{444}$ et $\frac{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}{444}$)

Fig.85 b.- Li_2O

L
O

Fig.85 c.- Maille simple Li_2O

Fig.86 a.- Spinelle

F-d3m

Al

Mg

O

Groupe de symétrie F-d3m (O_h^7 de Schoenflies)

positions des $O^{--}(\frac{333}{888})$ et les 32 positions correspondantes suivant les symétries

positions des $Mg^{++}(000)$ et les 8 positions correspondantes

positions des $Al^{+++}(\frac{555}{888})$ et les 16 positions correspondantes

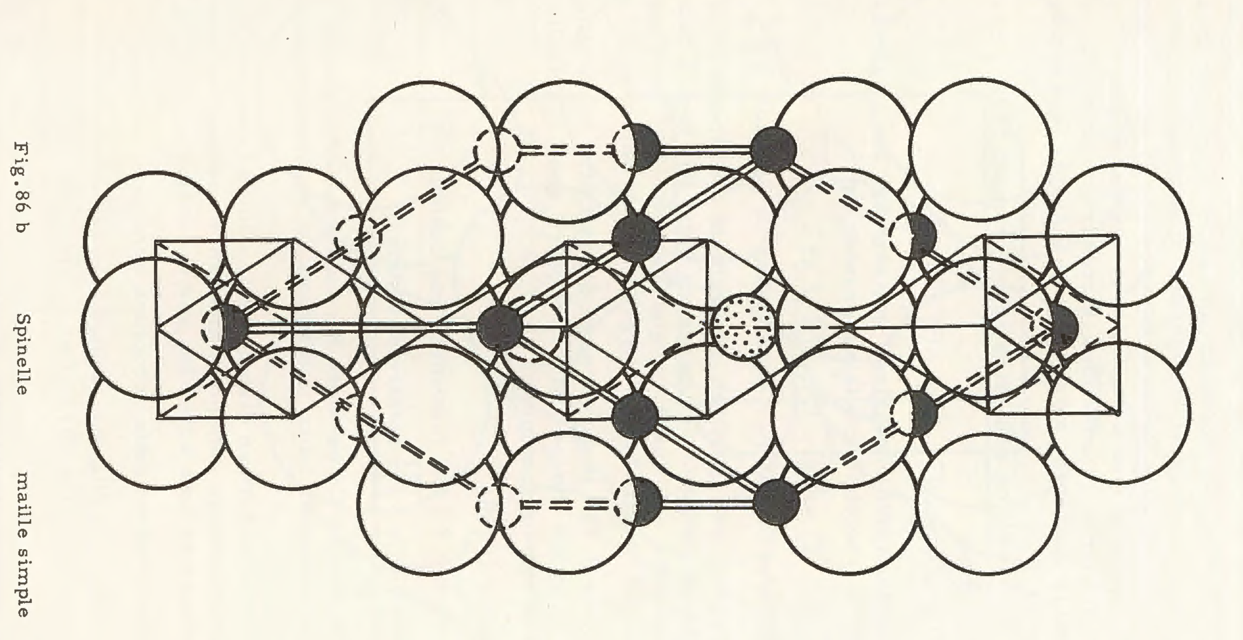


Fig.86 b Spinelle maille simple rhomboédrique

Structure du spinelle $Mg\,Al_2\,O_4$ (cubique f. c.)

La maille contient huit fois $Mg\,Al_2\,O_4$. La maille simple rhomboédrique contient donc : $Mg_2\,Al_4\,O_8$ (fig.86b).

On peut décrire cette structure de la manière suivante : les oxygènes, considérés isolément, forment un assemblage compact c.f.c. ; les ions aluminium occupent les lacunes octaédriques (coordinance 6 - octaédrique), mais ne peuvent occuper que la moitié des lacunes octaédriques puisqu'il y en a deux fois moins que d'ions O^{--} ; les ions magnésium occupent les lacunes tétraédriques, mais ne peuvent en occuper que le huitième, puisqu'il y en a quatre fois moins que d'ions O^{--}.

Les lacunes [T] et [O] vides sont réparties régulièrement le long des axes ternaires :

- Al - [T] - Mg - [O] - Mg - [T] - Al -

Tandis que sur les axes intermédiaires (passant par les Al situés aux milieux des arêtes du rhomboèdre) la succession est :

- Al - [T] - [T] - [O] - [T] - [T] - Al -

En réalité les O^{--} n'occupent pas exactement la position $\frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}$, mais, sur l'axe ternaire, une position légèrement différente : il s'ensuit que l'assemblage compact des oxygènes n'est pas tout à fait régulier. Cette irrégularité est due à ce que les ions Mg^{++} sont un peu volumineux et dilatent le tétraèdre d'oxygène qui les entoure.

En effet : $R_{Mg^{++}} / R_{O^{--}} = 0,55$: le magnésium devrait être 6 - octaédrique. Le fait que la règle est en défaut, montre que le spinelle s'écarte du caractère purement ionique*.

Structure des Cs Cl : cubique simple

positions de Cl : 000 (sommets des cubes)

positions de Cs : $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (centre des cubes)

La coordination du cation Cs^+ est donc 8 - cubique. Cette coordination correspond parfaitement aux conditions d'enveloppement : ($R_{Cs} / R_{Cl} = 0,94$).

On peut décrire cette structure en disant que les anions considérés isolément forment un assemblage cubique simple (non compact) et que toutes les lacunes cubiques en sont occupées par les cations.

Les minéraux qui présentent cette structure sont par exemple :

$NH_4\,Cl$ $NH_4\,Br$ $NH_4\,I$
Cs Cl   Cs Br   Cs I

* Le spinelle a une cohésion anormalement élevée, pour un cristal ionique : dureté 8 (plus dure que le quartz), point de fusion : 2 135°.

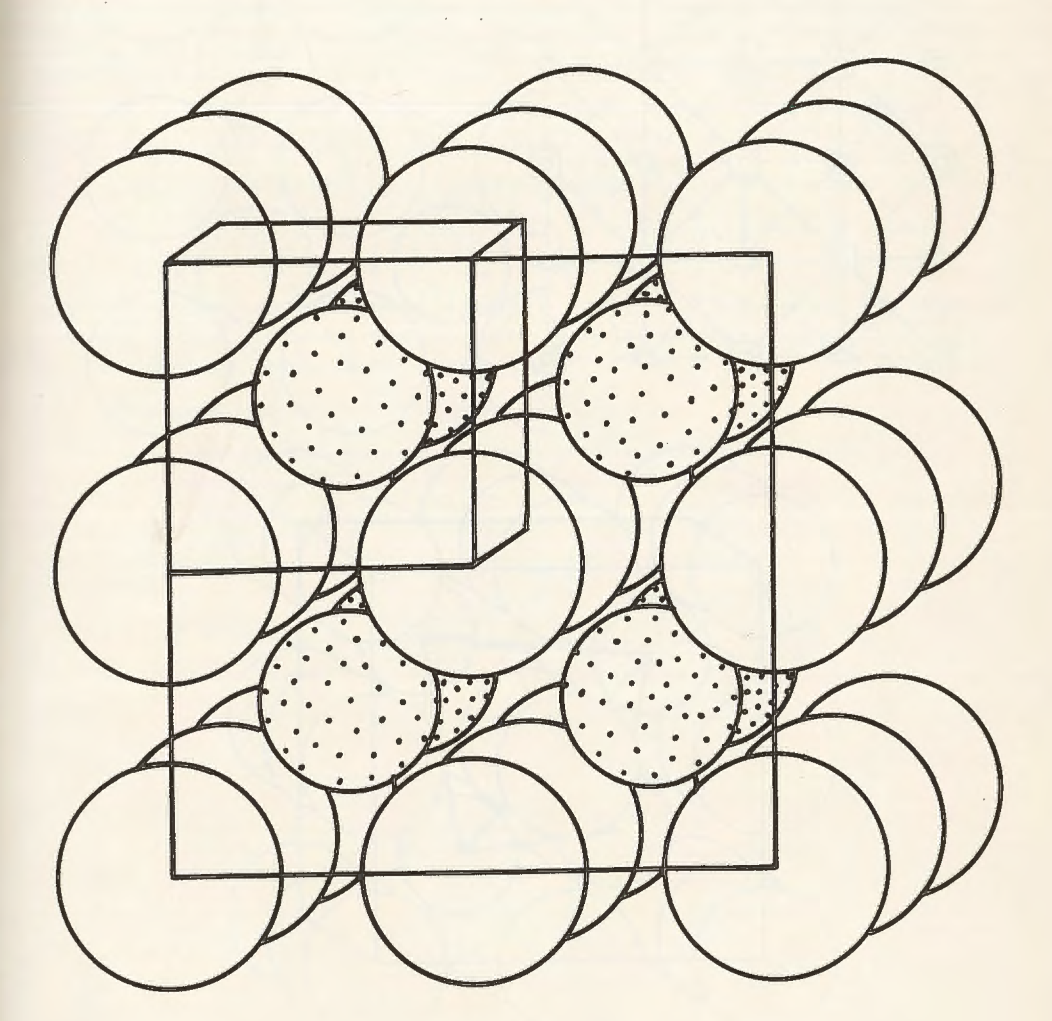


Fig.87.- Cs Cl

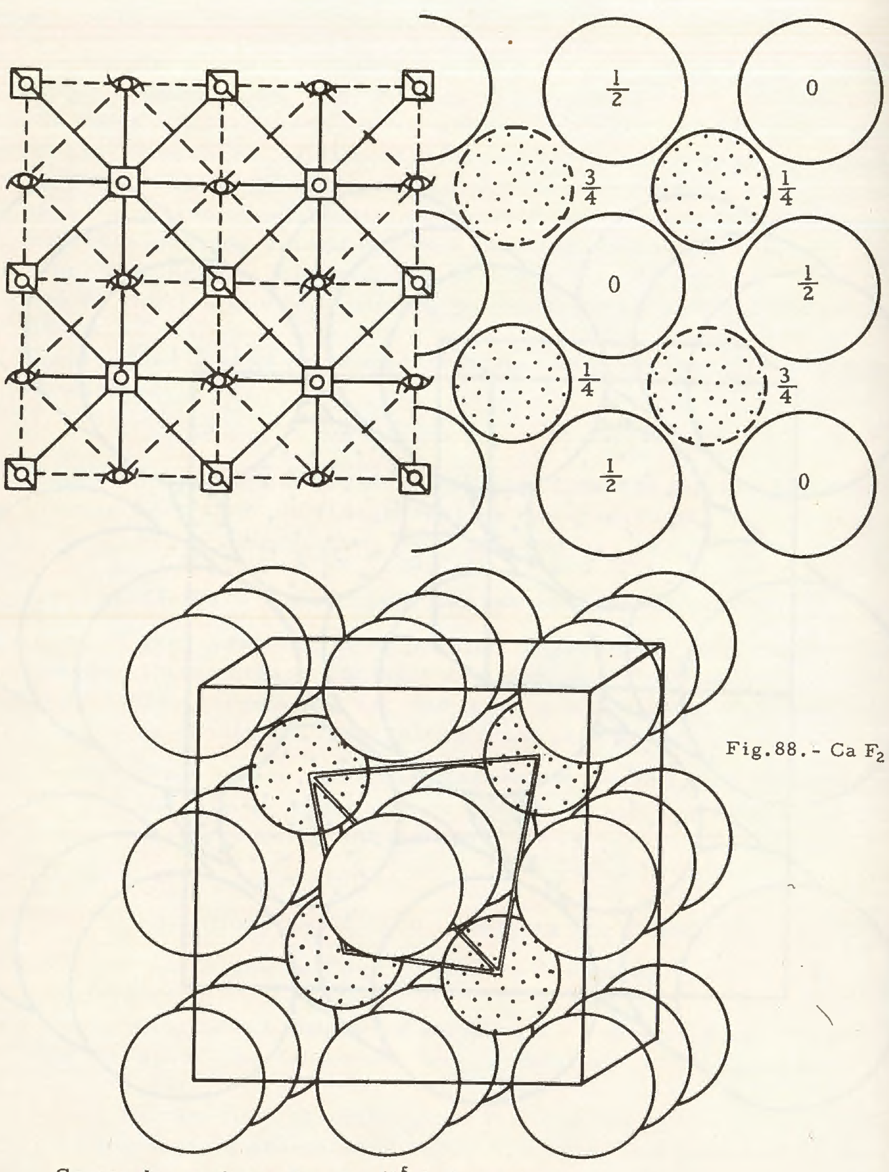


Fig.88.- Ca F_2

Groupe de symétrie : F-m3m (O_h^5 de Schoenflies)

positions des ions F^- : $000\ \frac{1}{2}00\ 0\frac{1}{2}0\ 00\frac{1}{2}$

$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\ \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\ 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

positions des ions Ca^{++} : $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\ \frac{\bar1}{4}\frac{\bar1}{4}\frac{\bar1}{4}\ \frac{\bar1}{4}\frac{1}{4}\frac{\bar1}{4}\ \frac{\bar1}{4}\frac{1}{4}\frac{\bar1}{4}$

Les positions de la première colonne sont les positions des atomes dans le motif.

Structure de la fluorine Ca F_2 (cubique f. c.)

On peut décrire cette structure de la manière suivante : les anions forment un assemblage cubique simple (non compact) et les cations occupent les lacunes cubiques ; mais comme il n'y a qu'un Ca^{++} pour $2F^-$, la moitié seulement de ces lacunes est occupée par un cation.

Dans ce cas encore la coordinance du cation est 8 - cubique, ce qui correspond au rapport des rayons ($R_{Ca^{++}}/R_{F^-}$ = 0,79).

Ce type de structure est assez répandu : on le trouve dans :

Ca F_2 Sr F_2 Cu F_2 CdF_2 PbF_2 ... Ce O_2 Th O_2 UO_2* Zr O_2
Sr $C\ell_2$

On cite habituellement d'autres types de structures ioniques, mais ceux-ci n'ayant pas un caractère purement ionique, nous les citerons dans le troisième groupe.

Ce sont :

- la blende (ZnS cubique) et la Wurtzite (ZnS hexagonal)
- la nickeline Ni As
- le corindon ($A\ell_2\ O_3$)
- le rutile (Ti O_2)
- les oxydes ($La_2\ O_3$, $Mn_2\ O_3$, etc...)

* U O_2 = pechblende (uranite).

CHAPITRE IV

STRUCTURES COVALENTES (DES MÉTALLOÏDES)

Ces structures sont caractérisées par des liaisons covalentes dirigées : le nombre de voisins d'un atome, n'est pas le nombre maximum, comme si l'assemblage des sphères était libre, mais il est égal à la covalence de l'atome ; c'est la loi en (8 - n) : n étant le nombre d'électrons de l'élément, en excédent sur celui du gaz rare qui le précède, la covalence est (8 - n); la coordinance dirigée est aussi (8 - n).

Pour les métalloïdes n est compris en 4 et 7, la coordinance entre 4 et 1. Elle est donc en général plus faible que la coordinance des cristaux ioniques. Une structure covalente est donc loin d'être compacte le coefficient de remplissage y est plus faible et les vides lacunaires quelquefois très importants.

Structure du diamant (c. cubique)

Chaque atome possède quatre voisins à égale distance, disposés sur les sommets d'un tétraèdre régulier : ainsi la coordinance est 4 - tétraédrique. La covalence du carbone est également 4 et le mode d'hybridation $(s^1\ p^3)$, qu'on lui attribue en tant que carbone saturé, commande cette disposition tétraédrique* .

La distance carbone-carbone, partout égale à 1,54 Å sert à définir le rayon neutre du carbone (Rc = 0,77 Å). Le coefficient de remplissage est faible ($\frac{1}{3}$ environ). Mais la densité est cependant élevée (d = 3,51) à cause de la brièveté des liaisons.

---

* Dans tous les carbures saturés, le carbone est tétraédrique (angle ∠C = 109°28') et la distance carbone-carbone égale à 1,54 Å, comme dans le diamant.

Il n'y a aucune discontinuité dans la construction du réseau type diamant, pas de molécule discernable. Les liaisons covalentes s'étendent d'un bord à l'autre du cristal. Celui-ci constitue une seule "grosse molécule" polymérisée à l'infini dans les trois dimensions (C_{n^3}).

Même structure pour : Si, Ge, Sn (α Sn gris).

Structure de l'arsenic (rhomboédrique)

Chaque atome possède trois voisins a 2,51 Å formant la base d'une pyramide triangulaire : la coordinance proche correspond à la covalence. L'angle des liaisons est d'environ 100° .

Ces atomes tricoordonnés s'organisent en feuillets parallèles formés de deux lits superposés : ce sont des molécules polymérisées à l'infini, mais dans deux directions de l'espace seulement : (As_{n^2}).

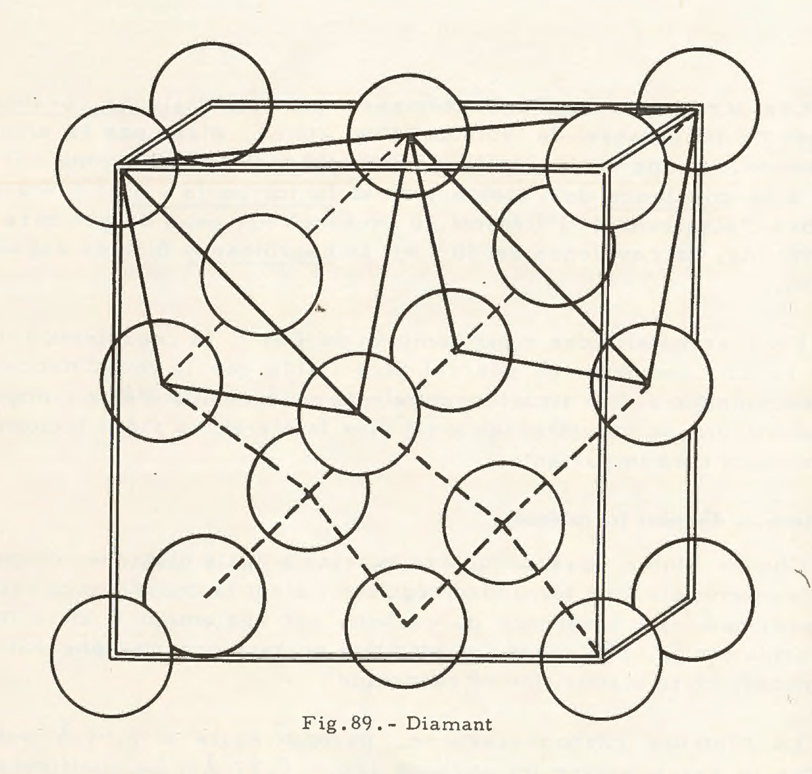


Fig.89.- Diamant

Groupe de symétrie : F-d3m (O_h^7 de Schoenflies)

positions des carbones : $000 \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \quad \frac{1}{2}0\frac{1}{2} \quad 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} \quad \frac{\bar{1}}{4}\frac{1}{4}\frac{\bar{1}}{4} \quad \frac{\bar{1}}{4}\frac{\bar{1}}{4}\frac{1}{4} \quad \frac{1}{4}\frac{\bar{1}}{4}\frac{\bar{1}}{4}$

Les coordonnées de la première colonne sont celles des atomes dans le motif.

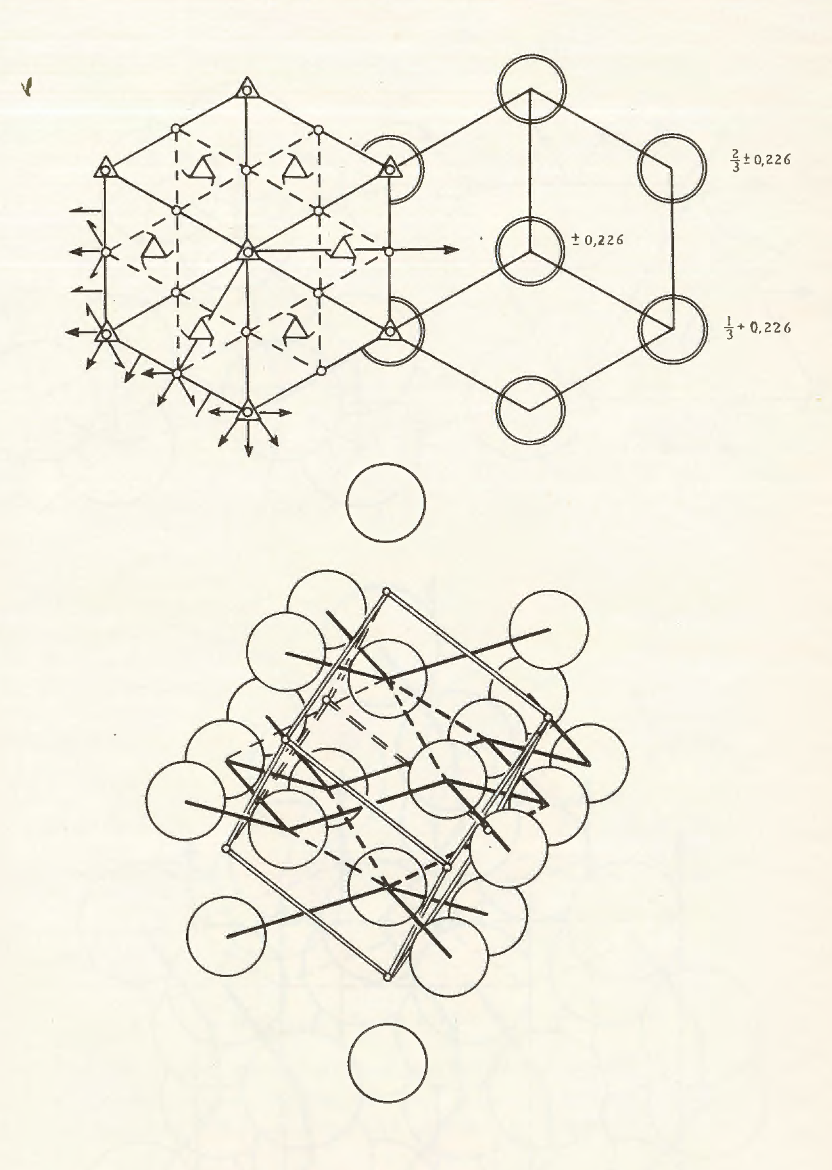
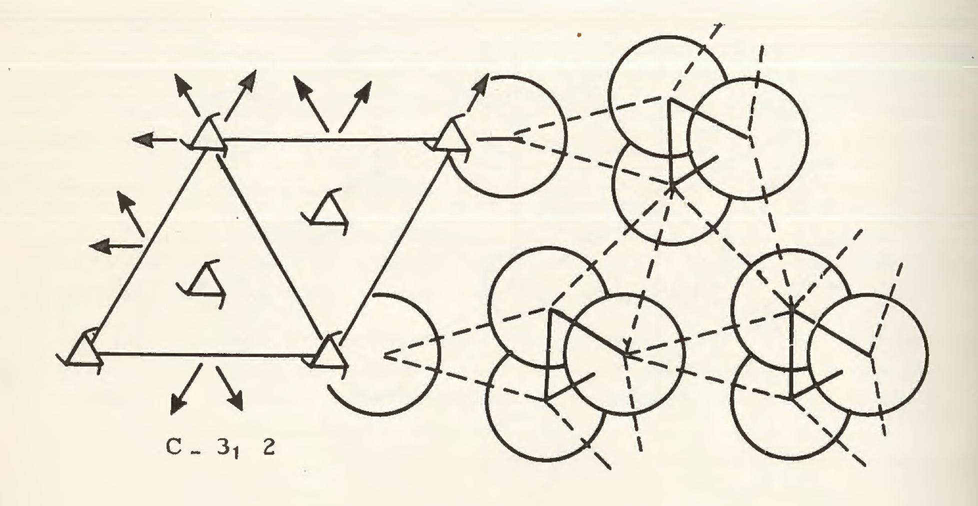


Fig.90.- Arsenic

Groupe de symétrie : R-3m (D_{3d}^5 de Schoenflies)

positions des atomes : $00u \quad \frac{1}{3}\frac{2}{3}(\frac{1}{3}+u) \quad \frac{2}{3}\frac{1}{3}(\frac{2}{3}+u)$
(en coordonnées hexagonales) $00\bar{u} \quad \frac{1}{3}\frac{2}{3}(\frac{1}{3}-u) \quad \frac{2}{3}\frac{1}{3}(\frac{2}{3}-u)$ } $u = 0,226$

Les coordonnées de la première colonne représentent les positions des atomes du motif.
Dimensions de la maille : a = 4,12 Å $\quad \alpha = 54°10'$



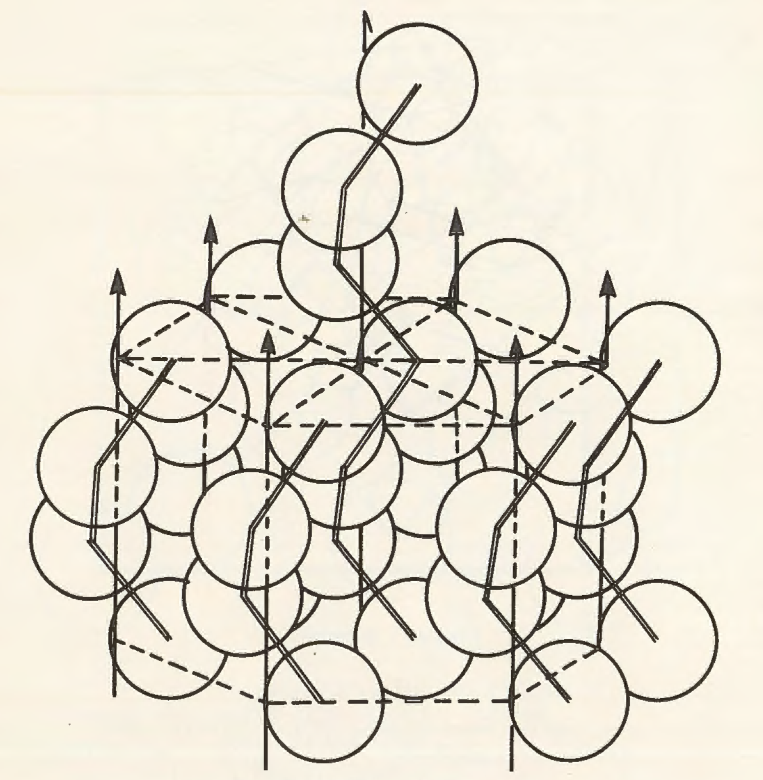


Fig. 91 - Sélénium (trigonal)

Groupe de symétrie C - $3_1 2$ (D_3^4 de Schœnflies), positions (en coordonnées hexagonales).

u00 $\bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{3}$ 0 u $\frac{2}{3}$ (u = 0,217) a = 4,35 Å c = 4,95 Å

Les feuillets se superposent, de façon que chaque atome d'un feuillet soit lié à trois atomes de l'autre feuillet par des liaisons faibles (As -- As = 3,14 Å). Ces liaisons faibles se rapprochent des liaisons de Van der Waals : ce sont des forces résiduelles.

Sb, Bi cristallisent comme l'arsenic.

Le graphite se rapproche de cette structure, mais l'angle des liaisons étant 120°, les feuillets sont formés d'un seul lit plan hexagonal et non de deux lits.

Structure du sélénium et du soufre

Le sélénium "trigonal" étant bivalent, la coordination 2 ne lui permet de se polymériser que dans une direction : la structure est formée de chaînes parallèles $(Se)_n$ - polymérisation infinie à 1 dimension - l'angle des liaisons covalentes (105°) donne à ces chaînes la symétrie hélicoïdale d'ordre 3 (fig. 91).

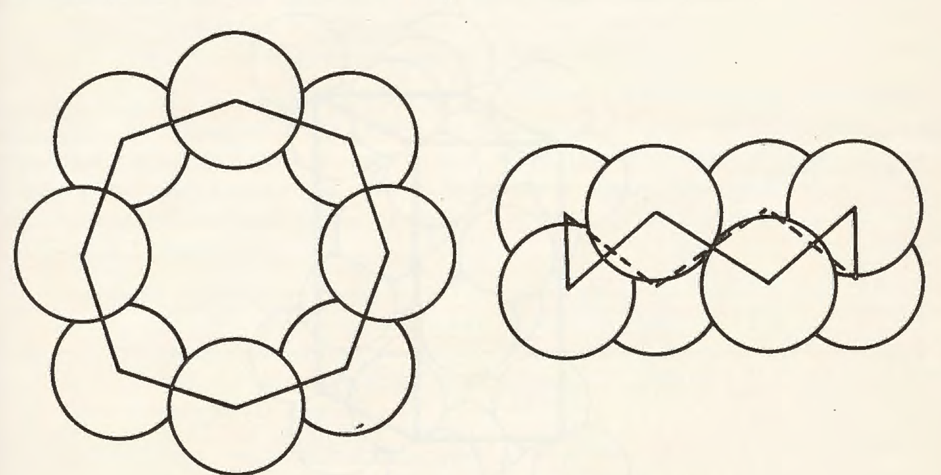
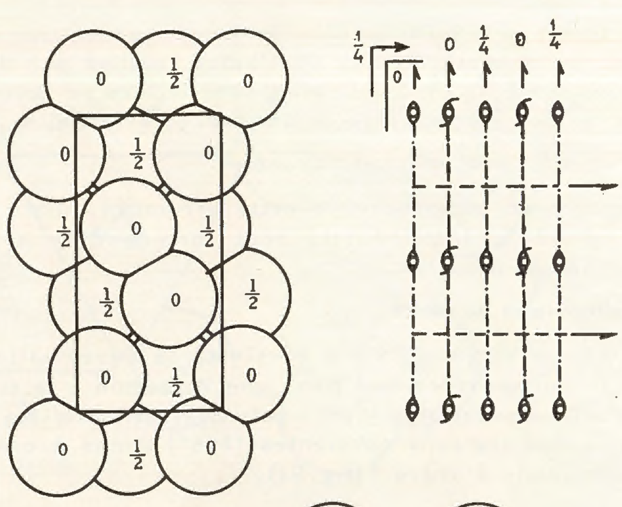


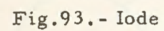
Fig. 92 - Molécules S_8 du soufre orthorhombique.

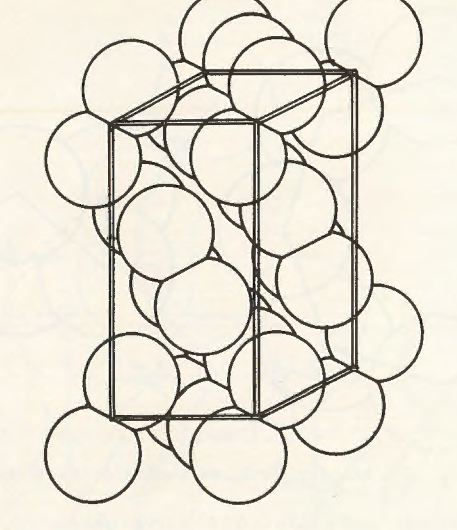
La longueur de ces liaisons covalentes (2.32 Å) a permis de définir le rayon neutre de Se (1,16 Å). Les chaînes sont reliées par des forces faibles : la plus petite distance interatomique entre deux chaines est 3,46 Å.

Dans le sélénium monoclinique, le soufre monoclinique et orthorhombique (groupe de symétrie F - ddd = V_h^{24} de Schoenflies), la polymérisation cristalline est limitée parce que les chaines se referment sur elles-mêmes en anneaux de 8 atomes (molécules S_8).

La distance S-S covalente est 2,10 Å et l'angle S-S-S $\simeq$ 103°. Les molécules sont liées entre elles par des forces faibles. La plus forte correspond à la distance interatomique la plus faible, entre deux molécules (3,30 Å).




Fig.93.- Iode



positions atomiques (avec n = 0,117, v = 0,150)

$o\ u\ v \quad \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+u\right)\bar{v}$

$o\ \bar{u}\ \bar{v} \quad \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-u\right)v$

$\frac{1}{2}\ u \left(\frac{1}{2}+v\right) \quad o\left(\frac{1}{2}+u\right)\left(\frac{1}{2}-v\right)$

$\frac{1}{2}\ \bar{u} \left(\frac{1}{2}-v\right) \quad o\left(\frac{1}{2}-u\right)\left(\frac{1}{2}+v\right)$

dimensions de la maille : a = 7,250 Å b = 9,77 Å c = 4,77 Å



Structure de l'iode

Enfin les métalloïdes bivalents ne peuvent que constituer des bimères.

L'iode orthorhombique (groupe de symétrie B-mcb = V_h^{18}) est formée de molécules I_2 (distance covalente I - I = 2,70 Å), liées par des forces extramoléculaires faibles (la plus forte correspond à la distance la plus faible , soit 3,54 Å).

D'une façon générale, dans les structures covalentes, la covalence commande le degré de polymérisation. Les éléments tétravalents permettent l'édification de grosses molécules polymérisées à trois dimensions, (framework - squelette à 3 dimensions) - les trivalents celle de molécules polymérisées à 2 dimensions (feuillets, network, squelettes à 2 dimensions) - les bivalents, celle de molécules polymérisées à une dimension (chaînes, squelettes à 1 dimension).

L'énergie résiduelle qui ne se manifeste guère dans les premières structures apparaît sous forme de liaisons de Van der Waals dans les autres : liaisons peu nombreuses et relativement fortes pour les éléments trivalents, liaisons nombreuses mais plus faibles pour les éléments monovalents (un atome d'arsenic lié à 3 voisins, un atome d'iode à 12 voisins).

Ajoutons que les caractères covalents des liaisons intramoléculaires évolue avec la charge du noyau. Ainsi le diamant est caractérisé par des liaisons purement covalentes : c'est un isolant. L'étain gris, qui a la même structure, est un conducteur : la liaison covalente prend un caractère métallique.

Parallèlement, à mesure que s'affaiblit la force de la liaison covalente, les liaisons de Van der Waals évoluent en se renforçant ; ainsi la dissemblance des deux types de force s'atténue : elles semblent tendre toutes les deux vers le type métallique. Le rapport de la distance covalente à la plus courte distance de Van der Waals est :

$\frac{2,67}{3,68}$ = 66 % pour le phosphore

$\frac{2,51}{3,14}$ = 80 % pour l'arsenic

$\frac{3,10}{3,56}$ = 86 % pour le bismuth

$\frac{2,52}{1,82}$ = 72 % pour le chlore

$\frac{3,54}{2,70}$ = 76 % pour l'iode

CHAPITRE V

STRUCTURES A CARACTÈRES INTERMÉDIAIRES

A. - STRUCTURES COVALENTES NON DIRIGÉES

Il s'agit de certains types de structure, que l'on avait primitivement classés parmi les types ioniques, mais que l'on rapproche aujourd'hui des structures covalentes.

1) Ce sont, ou bien des cristaux colorés, dont la coloration est différente de celle que l'on attend de l'ion : ce caractère est donc dû à un état électronique particulier et on s'accorde à le rattacher au caractère covalent; ou bien des cristaux semi-conducteurs et la semi-conductibilité est rattachée aujourd'hui à une covalence de type particulier, celle que l'on rencontre par exemple dans le silicium et le germanium, le carborundum (Si C), qui ont tous trois le type de structure du diamant.

Cette semi-conductibilité se traduit souvent à l'extérieur par un éclat métallique accusé.

2) Ils sont insolubles dans l'eau et les liquides polaires.

3) La distance cation-anion est plus proche de la somme des rayons neutres (rayon métallique + rayon métalloïde) que de la somme des rayons ioniques (rayon du cation + rayon de l'anion).

Type blende (cubique c. f. c.)

Groupe de symétrie F-$\bar{4}$3m (= T_d^2) de l'hémiédrie tétraédrique. C'est une structure de type diamant. La seule différence est que les atomes sont de deux sortes :

$$\begin{array}{ll} S & 000 \\ Zn & \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} \end{array}$$

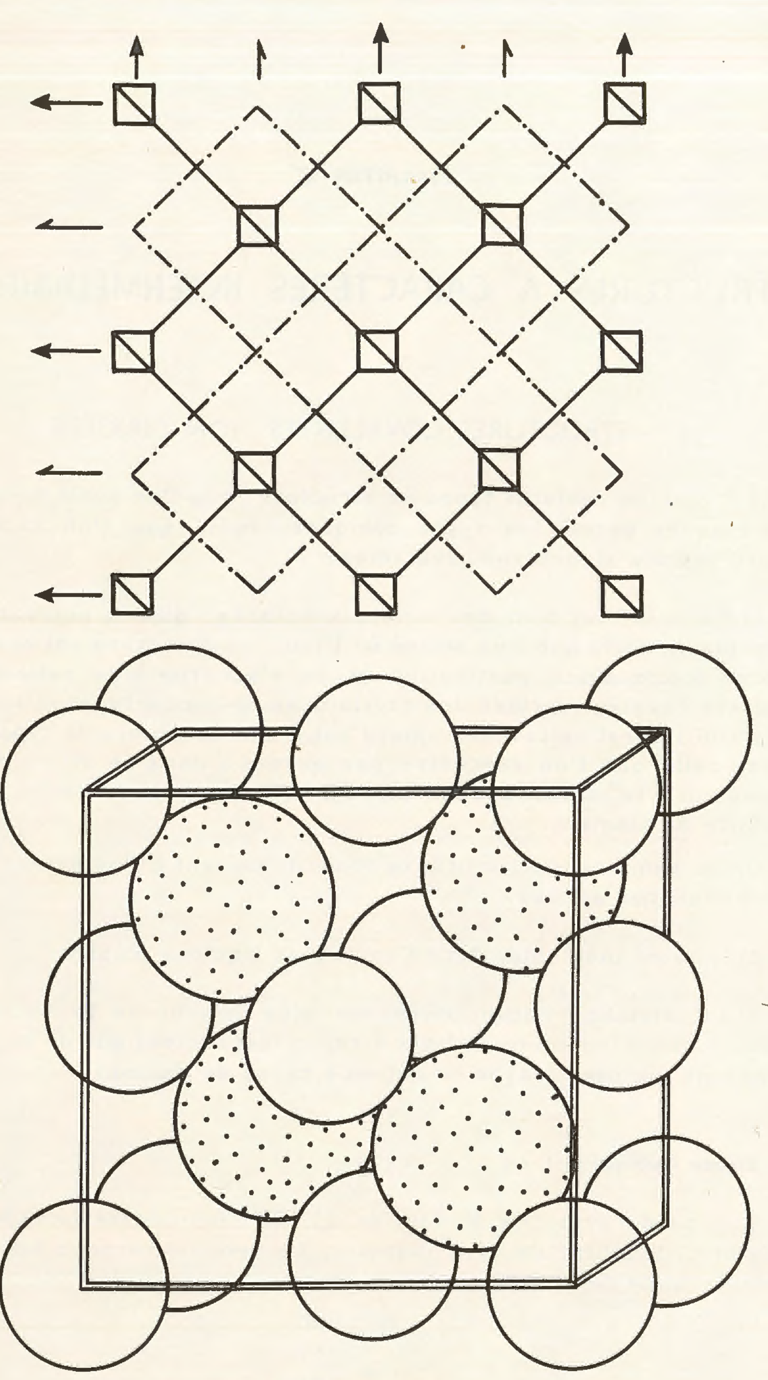


Fig.94 a.- Blende

Cette différence fait apparaître une orientation unique des tétraèdres ($Zn\ S_4$), tous parallèles et de même sens, et par conséquent l'hémiédrie. On peut décrire cette structure, comme on décrirait une structure ionique :

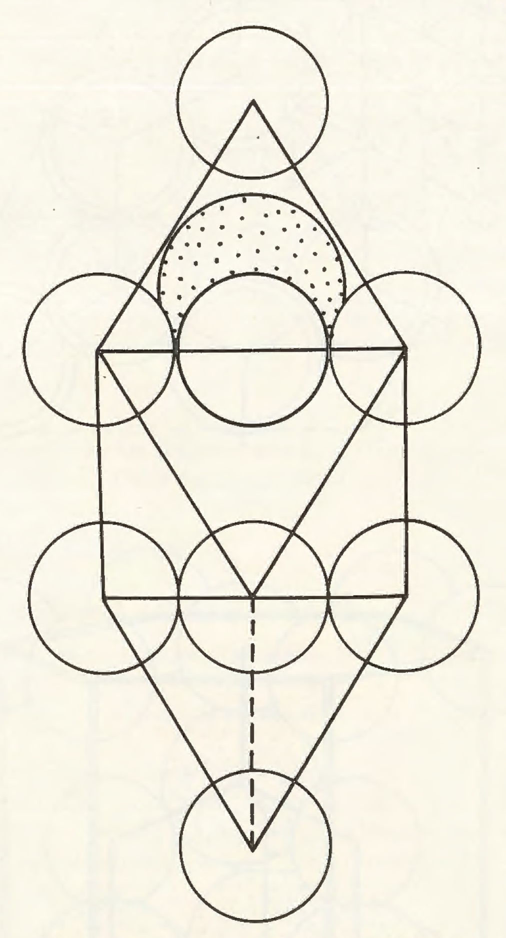
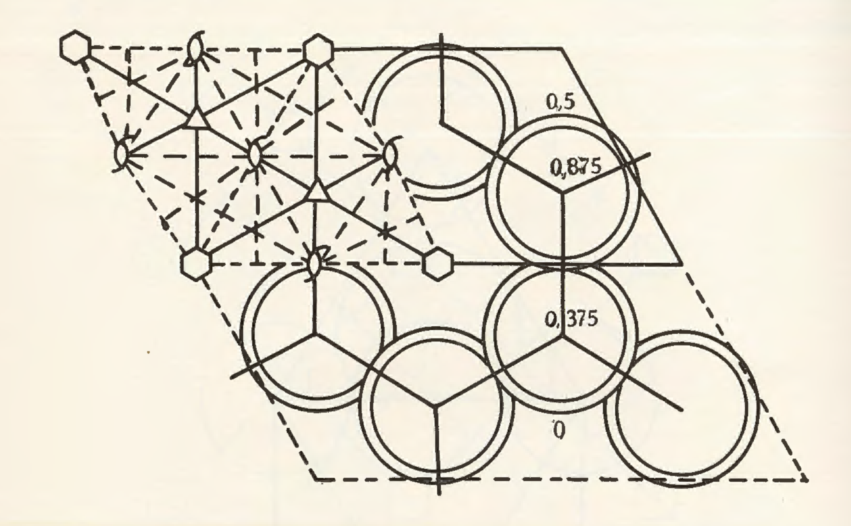


Fig.94 b.- Maille simple de la blende

Les atomes S considérés isolément figurent un assemblage compact c.f.c. et les atomes Zn occupent les lacunes tétraédriques. Comme il y a deux fois plus de lacunes tétraédriques que de sphères, la moitié seulement de ces lacunes est occupée par du zinc.

Cette structure est celle de :

Cu F	Be S	Aℓ P	Si Cβ (carborundum)
Cu Cℓ	Mn S (rouge)	Aℓ As	
Ag I-α	Zn S (blende)		



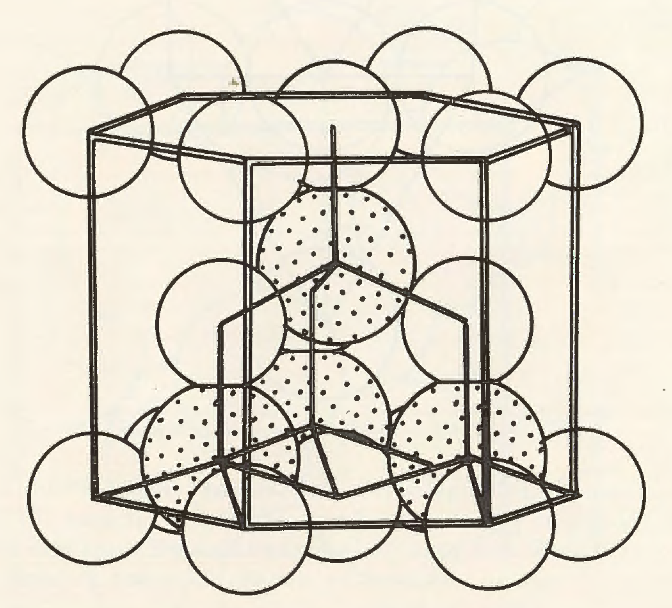


Fig.95. - Zn S (Wurtzite)

Type wurtzite

(Zn S hexagonal), également appelé type Zn O. Groupe de symétrie C-6mc (= C^4_{6v}) de l'hémièdre pyramidale.

Position des atomes :

$$\text{Zn} \quad \frac{2}{3}\frac{1}{3}\,0 \qquad \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$$

$$\text{S} \quad \frac{2}{3}\frac{1}{3}\,u \qquad \frac{1}{3}\frac{2}{3}\left(\frac{1}{2}+u\right) \qquad u = 0{,}375$$

C'est l'équivalent, en hexagonal* , de la structure de la Blende. Considérés isolément les atomes de S forment un assemblage compact h.c., les atomes de Zn occupent la moitié des lacunes tétraédriques.

Tous les tétraèdres, (ZnO_4) sont parallèles et orientés dans le même sens : d'où l'hémiédrie pyramidale. Cristallisent dans ce type de structure :

(NH_4) F	BeO	Mn S (rose)	Aℓ N Si $C\alpha_3$ (carborundum)
Ag I β	ZnO (zincite)	Zn S (Wurtzite)	Ga N etc...
		Cd S (greenockite)	

Type nickeline (Ni As Hexagonal)

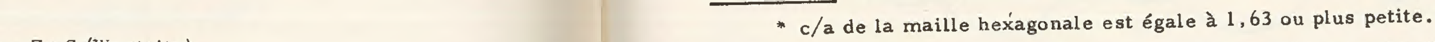
Groupe de symétrie : C-6/mmc (= D^4_{6h})

Les positions sont : pour l'arsenic : $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\,0 \qquad \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$

pour le nickel : $0\,0\,\frac{1}{4} \qquad 0\,0\,\frac{3}{4}$

Décrit comme un composé ionique, on peut dire que l'arsenic forme un assemblage compact h.c. et que les atomes de nickel occupent toutes les lacunes octaédriques de cet assemblage** . Mais le caractère physicochimique de ce composé le rattache assez étroitement aux alliages.

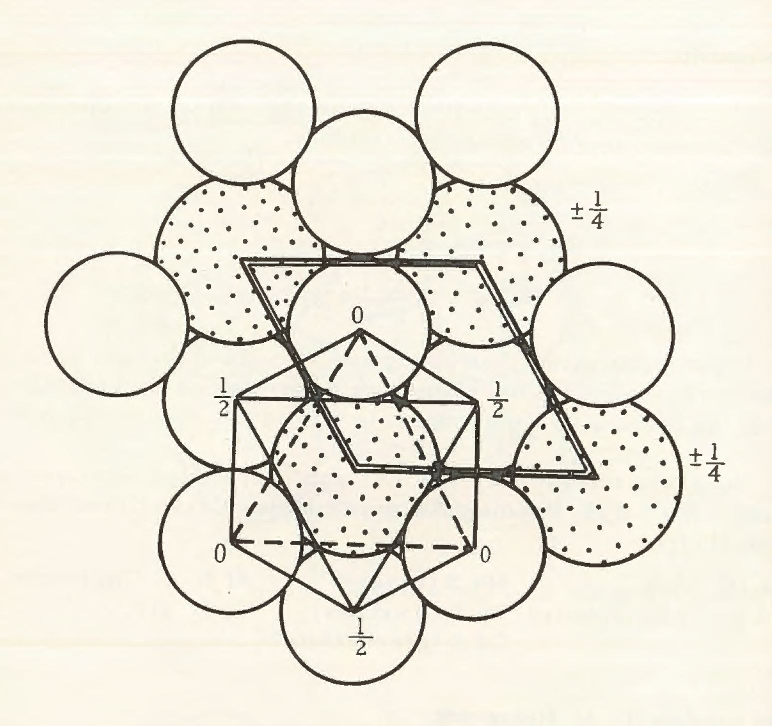
D'ailleurs, la valeur du rapport $\frac{c}{a}$ est loin de la valeur théorique qui caractérise les assemblages h.c. (1,39 au lieu de 1,63). Cet assemblage est donc comprimé à 80 % dans le sens vertical, ce qui amène les atomes neutres de nickel à entrer en contact entre eux dans la direction z*** .



* c/a de la maille hexagonale est égale à 1,63 ou plus petite.

** Ce serait l'équivalent, en hexagonal, de la structure Na Cl.

*** On pourrait assimiler Ni As au type des combinaisons métalliques appelées "phases de Laves".



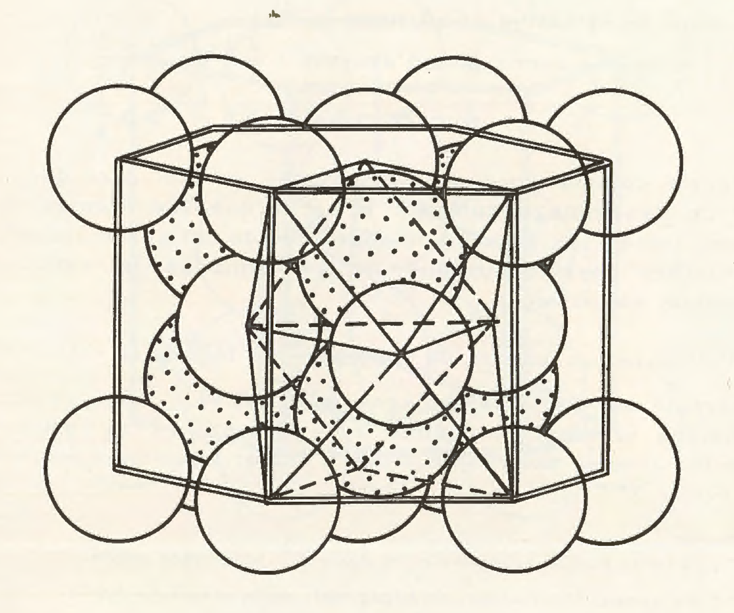


Fig.96.- Ni As Nickeline

Appartiennent à ce type de structure,entre autres :

Fe S (troïlite)	Ni S - γ	Ni Sn
Fe As	Ni As (Nickeline)	Cu Sn
Fe Sb	Ni Sb	Pr Sn etc...

Les trois derniers surtout sont de véritables alliages.

REMARQUE : Le caractère covalent particulier, tout en affectant à peu près tous les cristaux qui présentent ces trois types de structure n'est pas exclusivement caractéristique de ces structures : certains composés qui ont le type de structure de Na Cl, sont aussi des semi-conducteurs. Par exemple, les composés :

Ti N	Ti C
Zr N	Zr C
U N	U C etc...

et également la galène Pb S cubique.

B. - STRUCTURES INTERMÉDIAIRES ENTRE LES STRUCTURES IONIQUES ET LES STRUCTURES COVALENTES

Dans les structures ioniques :

a) Les liaisons ne sont pas dirigées et la loi de l'enveloppement maximum des cations prévaut.

b) Les liaisons anion-cation sont toutes égales et équivalentes à la somme des rayons ioniques.

c) Les anions sont séparés entre eux par une distance au moins égale à deux fois leur rayon ionique.

Dans les structures que nous allons examiner :

a) Les liaisons sont partiellement dirigées et le nombre d'anions qui entourent un même cation est souvent inférieur à celui que commande la valeur du rapport R +/R -.

b) Les longueurs des liaisons anion-cation ne sont pas toujours toutes égales et équivalentes à ($R^+ + R^-$).

Certaines tendent vers la somme des rayons neutres (en général plus petite que la somme des rayons ioniques) et même deviennent plus courtes encore - elles se renforcent tandis que les autres s'affaiblissent et prennent un caractère Van der Waals. Par suite la structure cesse d'être "isodesmique" (analogue aux structures ioniques) et tend à devenir "anisodesmique" (analogue aux structures des métalloides) ; des ensembles individualisés apparaissent : ce sont des molécules polymérisées à l'infini dans les trois dimensions (Framework), plus souvent polymérisées à deux dimensions (feuillet) à une dimension (chaîne), ou des structures moléculaires (polymérisation limitée).

Lorsque ces ensembles ne sont pas électrostatiquement neutres ils forment des radicaux acides (chargés négativement) ou basiques (chargés positivement). Ces radicaux peuvent être simples :

$(CO^3)^{--}$ $(NO^3)^{-}$	groupes triangulaires plans
$(SO^4)^{--}$ $(PO^4)^{---}$	groupes tétraédriques
$(Pt\ C\ell^4)^{--}$	groupe carré plan
$(Pt\ C\ell^6)^{--}$	groupe octaédrique

ou polymérisés comme $(P_4\ O_{12})^{4-}$ des tétraphosphates. La polymérisation peut se poursuivre à l'infini : dans une dimension : radicaux en chaine $(Si\ O_3)_n^{--}$ des métasilicates, $(PO_3)_n^{-}$ des métaphosphates; dans deux dimensions : radicaux en feuillets comme : $[Si_2\ O_5]_{n2}^{--}$ des kaolins et des micas; ou encore dans les trois dimensions : squelettes acides $[A\ell\ SiO_4]^{-}$ de la néphéline, $[A\ell\ Si_3\ O_8]^{-}$ de l'orthose, etc... squelette acide $[Ti\ O_3]^{--}$ des titanates (types de la Perovskite)...

Dans les cas où il existe des radicaux négatifs, ceux-ci sont saturés par des cations (alcalins ou alcalino-terreux) qui les unissent entre eux (unissent les chaînes ou les feuillets) ou s'insèrent dans les lacunes plus ou moins ouvertes du squelette à trois dimensions.

c) Il arrive souvent que certains anions se rapprochent les uns des autres à une distance plus petite que celle qui correspond à leur diamètre ionique.

Cela ne peut s'expliquer que si le ou les électrons de valence sont captés, par une liaison dirigée à caractère covalent, dans la région qui est en regard du cation. L'anion est donc fortement polarisé et dénudé plus ou moins entièrement de ses électrons de valence, dans les autres régions. C'est ce qui permet ce rapprochement en apparence anormal.

Il se peut aussi que ce rapprochement corresponde à l'établissement d'une liaison plus ou moins covalente entre les anions, comme cela se présente dans le cas des bioxydes ($Ba\ O_2$ par exemple).

La variété des types de structures réalisées dans ces conditions est telle que nous ne citerons que quelques exemples.

C. - SQUELETTES A TROIS DIMENSIONS

Structures de la cristobalite β et de la trydimite β
($Si\ O_2$ cubique et $Si\ O_2$ hexagonale)

Chaque Si est lié à quatre oxygènes situés au sommet d'un tétraèdre (sans doute irrégulier). Dans ces tétraèdres :

$$\left.\begin{array}{l} Si - O = 1{,}64\ \text{Å en moyenne} \\ O - O = 2{,}62\ \text{Å} \end{array}\right\}\quad \widehat{O - Si - O} \simeq 110°$$

Fig.97 a.- Tridymite

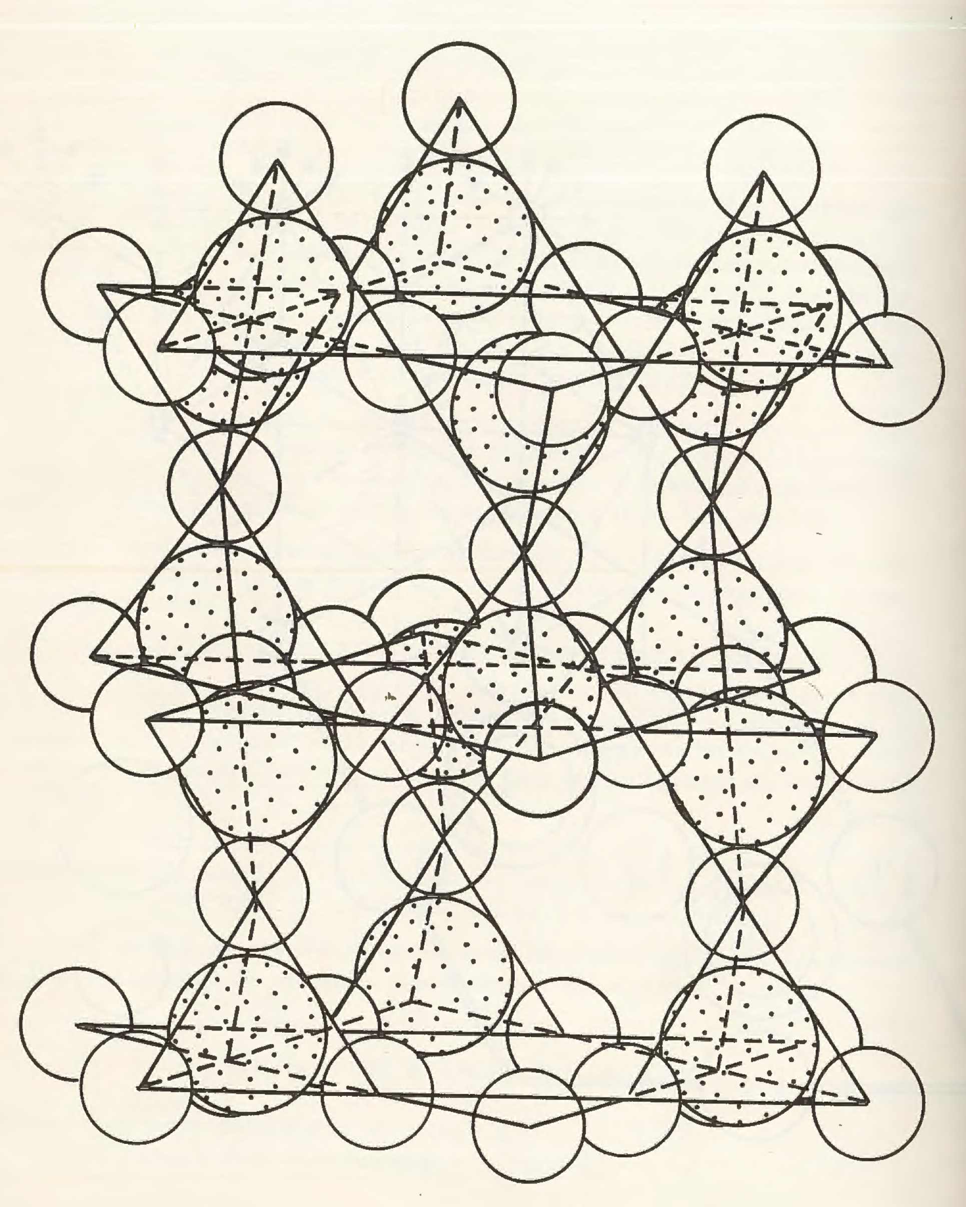


Fig.97 b.- Tridymite

La première distance est nettement plus faible que la somme des rayons neutres ; on ne s'étonnera pas qu'elle concorde avec la somme des rayons ioniques, puisque le rayon ionique de Si^{4+} a été précisément déterminé dans les variétés de silice. La distance O - O est, elle aussi, plus faible que le diamètre ionique de O^{--} (2,70) et cela suffit à prouver le caractère partiellement covalent de la liaison Si-O.

Les tétraèdres (SiO_4) sont "soudés" par leurs sommets : tous les oxygènes sont liés à deux silicium* . Un squelette à trois dimensions, entièrement rigide, est ainsi réalisé.

Dans les deux espèces citées, l'angle Si-O-Si des liaisons sur l'oxygène est de 180°. Il en résulte deux possibilités d'arrangement qui correspondent à l'une et l'autre espèce.

Dans la tridymite β (hexagonale) : groupe C-6/mmc (= D_{6h}^4) les positions sont :

pour le silicium	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}u$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{u}$	avec u = 0,44
	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}(\frac{1}{2}+u)$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}(\frac{1}{2}-u)$	
pour l'oxygène	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4}$	
	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
	$\frac{1}{2}00$	$0\frac{1}{2}0$	$00\frac{1}{2}$

Dans la cristobalite β (cubique) : groupe F-d3m (= O_h^7), les positions sont :

pour le silicium	000	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$

pour l'oxygène	$\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$	$\frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{1}{8}$	$\frac{5}{8}\frac{1}{8}\frac{5}{8}$	$\frac{1}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}$	$\frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}\frac{7}{8}\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}\frac{3}{8}\frac{7}{8}$	$\frac{1}{8}\frac{7}{8}\frac{7}{8}$
	$\frac{3}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8}$	$\frac{7}{8}\frac{5}{8}\frac{3}{8}$	$\frac{7}{8}\frac{1}{8}\frac{7}{8}$	$\frac{3}{8}\frac{5}{8}\frac{7}{8}$	$\frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{1}{8}$	$\frac{7}{8}\frac{7}{8}\frac{1}{8}$	$\frac{7}{8}\frac{3}{8}\frac{5}{8}$	$\frac{3}{8}\frac{7}{8}\frac{5}{8}$

Les deux structures sont équivalentes (au point de vue remplissage de l'espace) (densités égales toutes deux à 2,3) et leurs relations réciproques sont comme celles des assemblages compacts h.c. et c.f.c. Le coefficient de remplissage est très faible ($\simeq \frac{1}{7}$) et les deux structures sont très lacunaires. Ces lacunes sont en forme de canaux parallèles à l'axe 6, dans la tridymite. Elles sont closes dans le cas de la cristobalite.

* Le silicium étant lié à 2 oxygènes, l'oxygène à 2 silicium, la formule du composé est SiO_2.

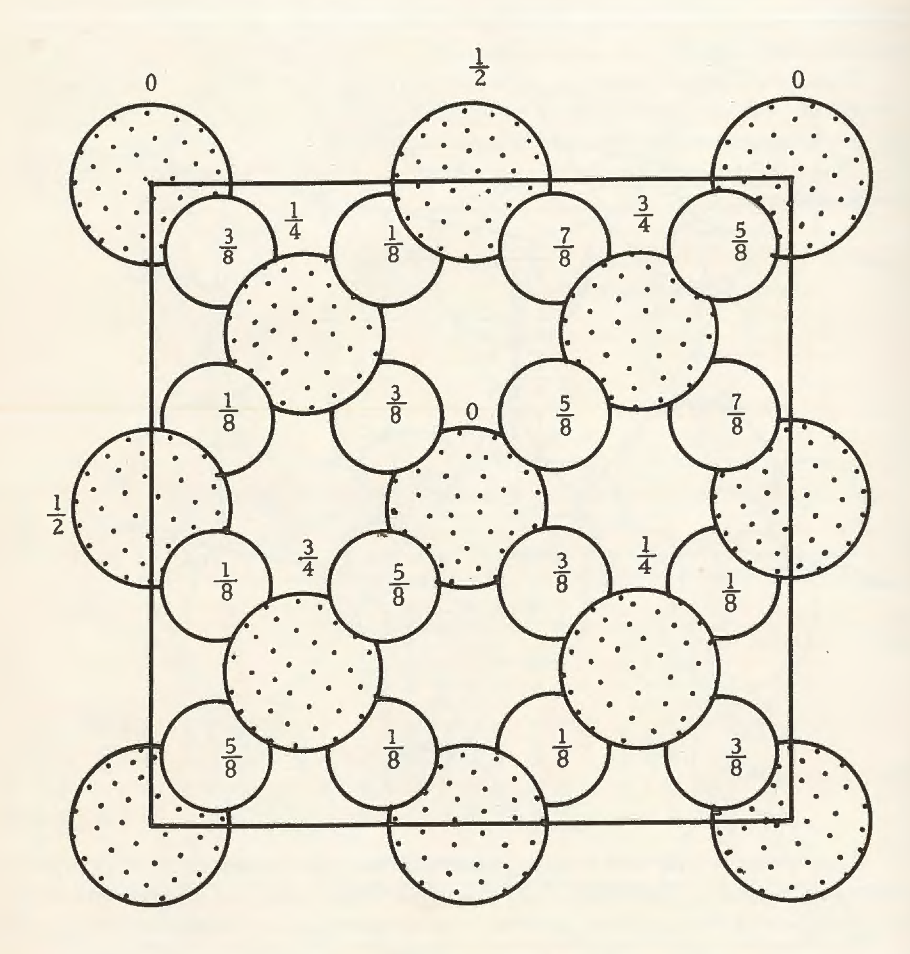


Fig.98a.- Cristobalite

Fig.98 b.- Maille simple cristobalite

Lorsque l'aluminium se substitue au silicium (élément trivalent à la place d'un bivalent), ces squelettes deviennent acides. Il faut alors qu'ils soient saturés par un cation qui viendra se loger dans les lacunes.

Par exemple la néphéline, [Si Aℓ O_4]Na, possède le squelette de la tridymite ; la carnegieïte α, de même formule, celui de la cristobalite* .

Structure des quartz β (Si O_2 hexagonal - énantiomorphe)

Nous y retrouvons les tétraèdres (Si O_4) avec les mêmes caractères. Un squelette rigide à trois dimensions, de nature différente des deux précédents, est organisé par les oxygènes coordinateurs entre deux tétraèdres : mais cette fois l'angle Si - O - Si = 144° : de ce fait les tétraèdres "s'enroulent" autour d'axes hélicoïdaux 6_2 et 3_2.

Le groupe de symétrie C-$G_2$2 (= D_6^4), appartient à l'hémiédrie énantiomorphe.

Les positions sont :

pour le silicium $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{3}$ $\quad \frac{1}{2}$ o o $\quad$ o $\frac{1}{2}\frac{2}{3}$

pour l'oxygène
$$\left\{\begin{array}{ll} \bar{u}\ u\ \frac{5}{2} & \bar{u}\ u\ \frac{5}{2} \\ u\ 2u\ \frac{1}{2} & \bar{u}\ 2\bar{u}\ \frac{1}{2} \\ 2u\ u\ \frac{1}{6} & 2\bar{u}\ \bar{u}\ \frac{1}{6} \end{array}\right.$$

Les lacunes sont moins volumineuses que dans les squelettes de la tridymite et de la cristobalite ; aussi la densité du quartz est-elle plus élevée (2,65).

Lorsque l'aluminium trivalent remplace le silicium tétravalent, ce squelette devient acide, mais les cations qui peuvent saturer ce squelette, doivent, pour s'insérer dans les lacunes étroites, être de petite dimension.

Ainsi l'eucryptite, Li[Aℓ Si O_4], et le β-spodumène, Li [Aℓ Si_2 O_6] sont caractérisés par des squelettes du type quartz.

Aℓ PO_4 (berlinite) présente la structure du quartz : les tétraèdres d'oxygène sont alternativement occupés par un atome P ou un atome Aℓ. La berlinite se transforme à haute température : Au-dessus de 800°, elle prend la structure de la tridymite et au-dessus de 1100° celle de la cristobalite.

* La formule entre crochets est celle du "squelette acide" à trois dimensions dans ce squelette la moitié des tétraèdres sont (Al O_4) à la place de (Si O_4).

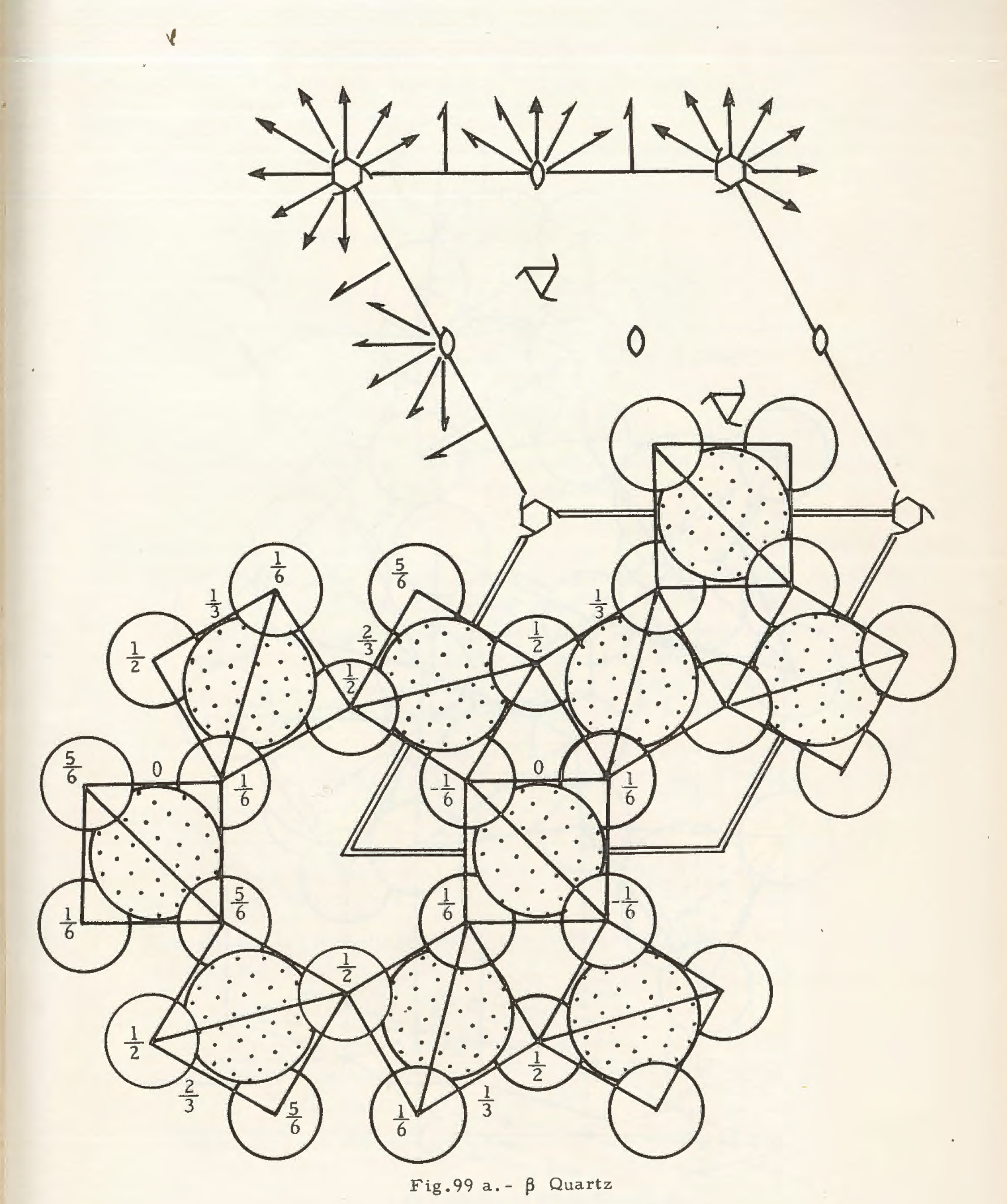


Fig.99 a.- β Quartz

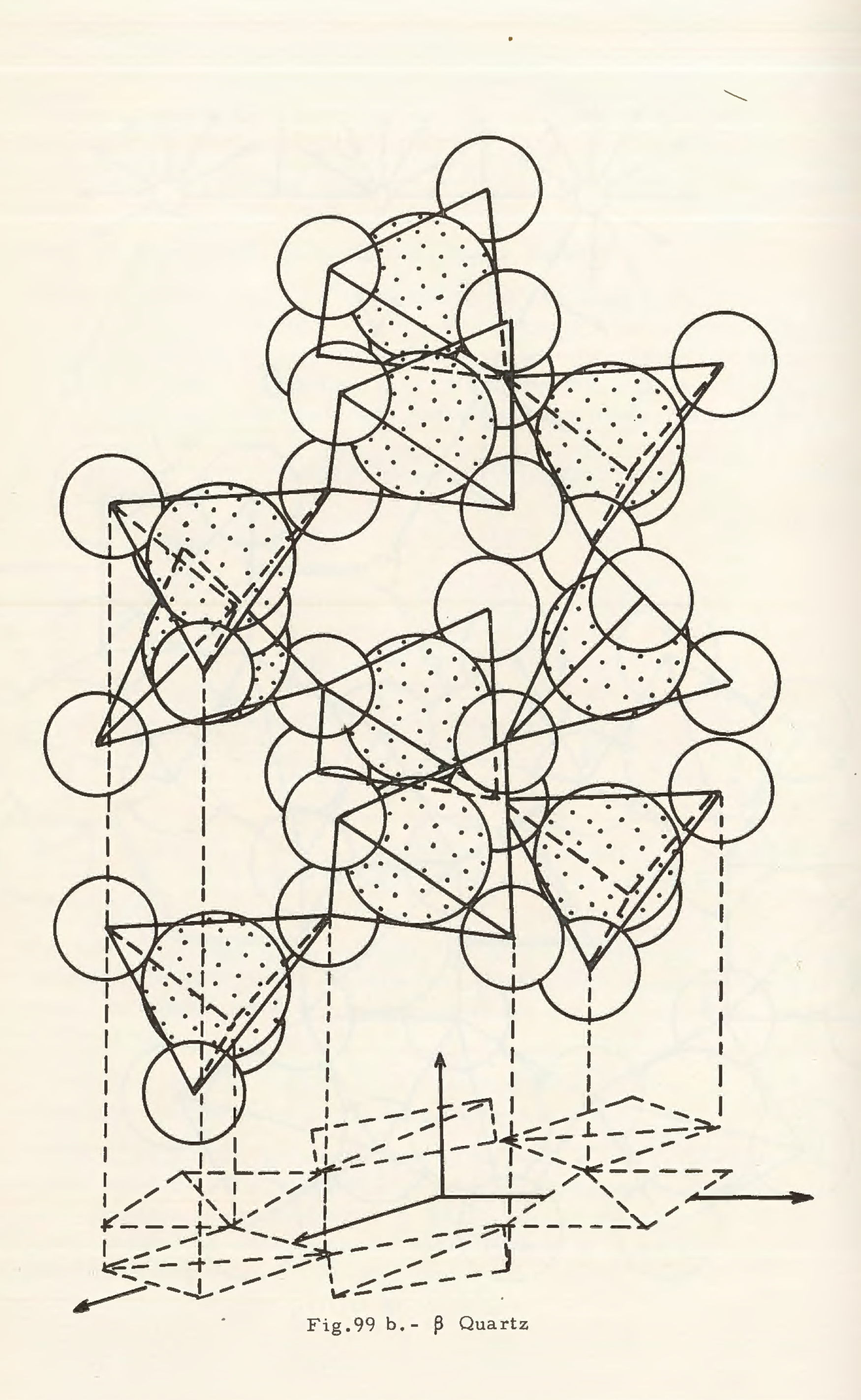


Fig.99 b.- β Quartz

D. - TYPES DE STRUCTURES A SQUELETTES BIDIMENSIONNELS (FEUILLETS)

De telles structures sont très fréquentes et témoignent toujours de liaisons à caractère covalent.

Structures de Cd I_2 (hexagonal) ou encore type brucite : Mg $(OH)_2$ (hexagonal)

Groupe : C-$\bar{E}$m = D_{3d}^3

Positions des atomes : pour le cadmium : 0 0 0

pour l'iode : $\frac{1}{3}\frac{2}{3}u \quad \frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{u}$ avec $u = \frac{1}{4}$

On peut décrire cette structure de la manière suivante : les ions I^- considérés isolément forment un assemblage hexagonal compact, légèrement surbaissé ($\frac{c}{a}$ = 1,61 au lieu de 1,63). Les ions Cd^{++} occupent les lacunes octaédriques de cet assemblage, mais, comme il y a deux fois moins de Cd^{++} que de I^-, la moitié seulement des lacunes est occupée : les Cd^{++} forment des lits hexagonaux compris entre deux lits de I^-, et un lit garni de Cd^{++} alterne régulièrement avec un lit de lacunes 0 vides.

Nous dirons donc que les structures de ce type sont faites de feuillets Cd I_2 (un lit de Cd entre deux lits de I) superposés. Les liaisons dans ces feuillets ont un caractère partiellement covalent les Cd ont une coordinance 6 - octaédrique, et la distance interatomique : Cd - I = 2,99 Å est intermédiaire entre la somme des rayons neutres (2,83 Å) et la somme des rayons ioniques (3,23 Å).

La distance I - I = 4,24 Å est inférieure au double du rayon ionique (4,40 Å). Le caractère covalent se reconnaît, par exemple, dans la couleur jaune vif du sel.

Ces feuillets sont liés entre eux par des forces résiduelles de Van der Waals très faibles, de telle sorte, que le clivage (oo1) est très facile (clivage "talqueux").

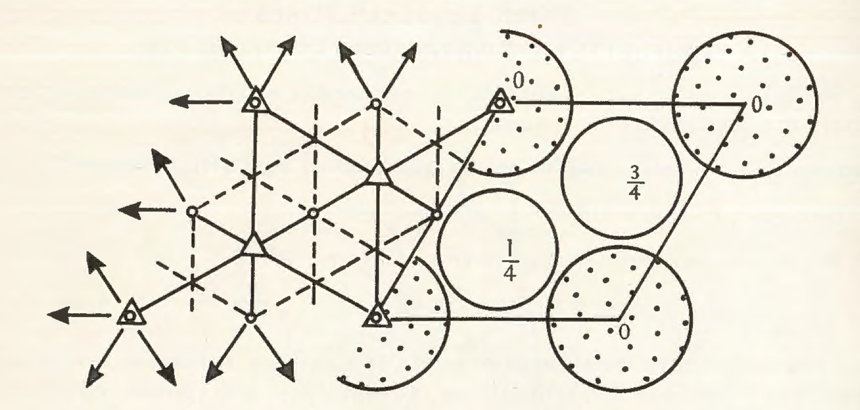
Cependant les distances entre les iodes appartenant à des feuillets superposés est petite :

$$I - I = 4,21 \text{ Å}$$

Cette faible distance correspond néanmoins à des forces de type Van der Waals : On trouve des distances encore plus faibles dans les forces intermoléculaires du cristal d'iode (I - I $\geqslant$ 3,54 Å).

Cette structure est celle de nombreux halogénures, hydroxydes et de quelques sulfures :

Mg Br_2 Mg I_2 Mg $(OH)_2$ (brucite
Ca I_2 Ca $(OH)_2$ (portlandite)



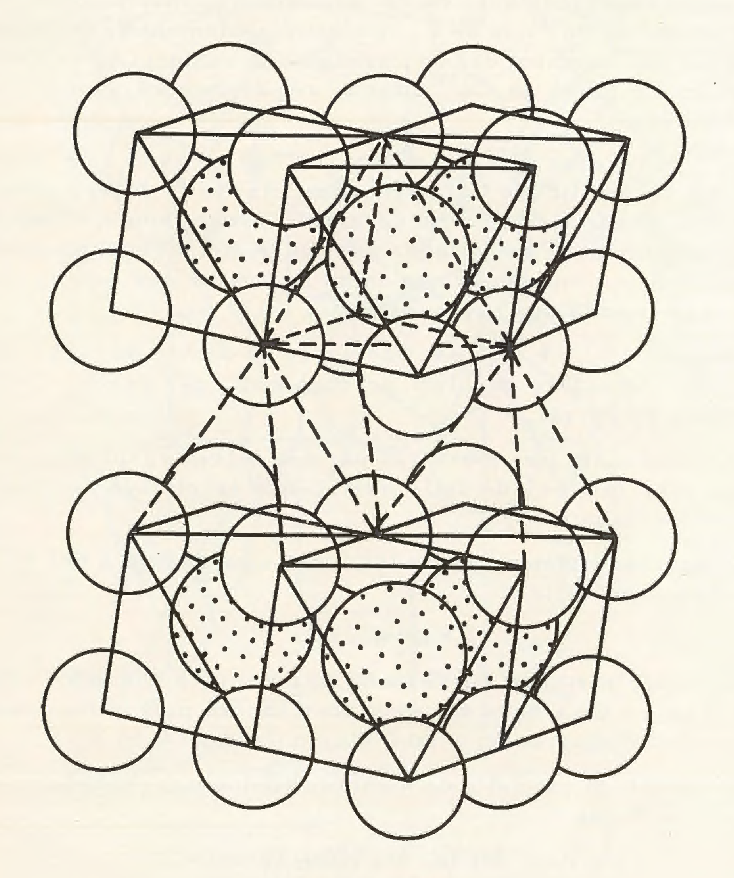
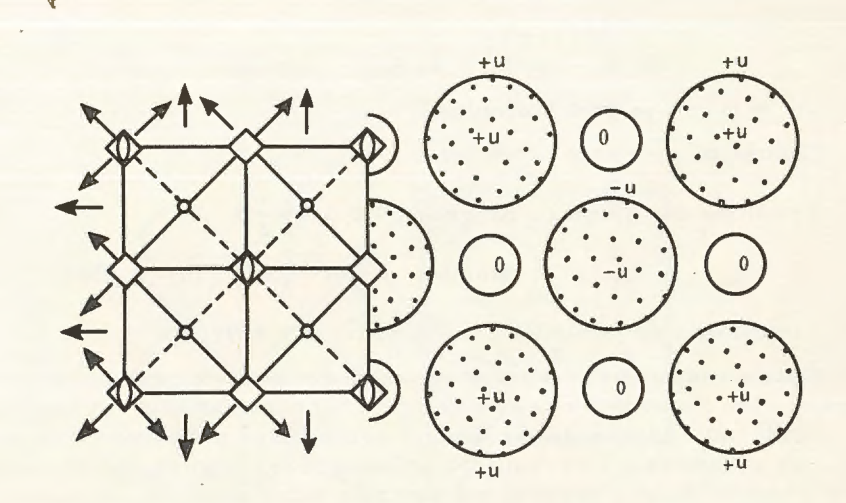


Fig.100.- CdI_2



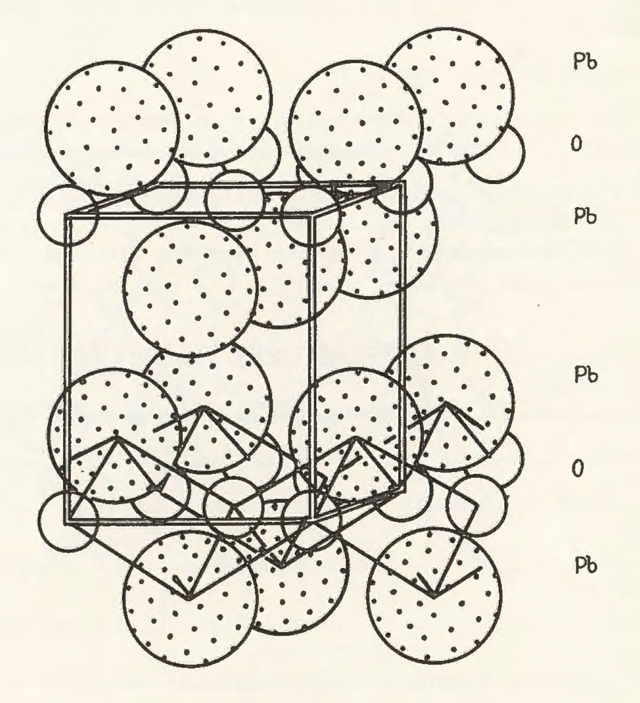


Fig.101.- PbO

$Fe Br_2$ $Fe I_2$ $Fe (OH)_2$
$Co Br_2$ $Co I_2$ $Co (OH)_2$ etc...
$Pb I_2$
$Pt S_2$ $Sn S_2$ $Ti S_2$ etc...

Structure de la litharge (PbO quadratique)

Groupe de symétrie : P-4/nmm (= D_{4h}^7)

Positions des atomes : oxygène : 0 0 0 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$

plomb : $0\frac{1}{2}u$ $\frac{1}{2}0\bar{u}$ (u = 0,238)

Dimensions de la maille : a = 3,95 Å c = 4,99 Å

Cette structure ne peut pas être confondue avec celle d'un composé ionique : les liaisons Pb-O sont dirigées - coordination 4 - pyramidale du plomb (on suppose que le doublet non partagé est opposé à la base de cette pyramide). Les feuillets présentent les atomes métalliques à l'extérieur et le lit d'oxygène est compris entre deux lits de plomb.

La distance Pb-O = 2,33 Å est égale à la somme des rayons neutres.

L'angle O-Pb-O est de 76°.

C'est un corps coloré (rouge) et un semi-conducteur ; la séparation Pb-Pb = 3,7 Å est plus large que dans le plomb métal (3,48 Å).

Des feuillets bidimensionnels mais dont la charge totale n'est plus nulle, constituent des "radicaux" acides polynucléaires, polymérisés dans deux dimensions : c'est le cas des silicates micacés où l'on trouve le feuillet $[Si_2 O_5]^{2-}$.

E. - STRUCTURES EN CHAINES

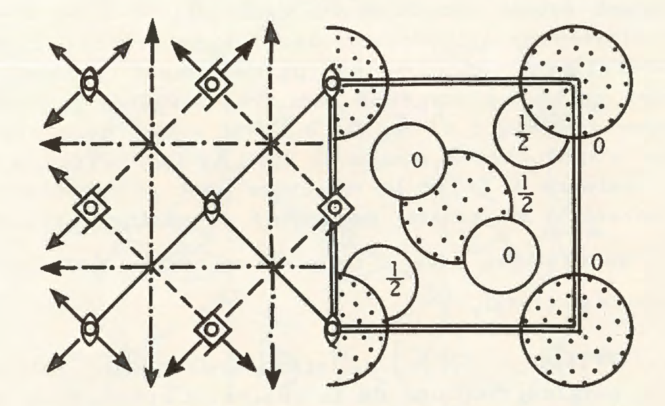
Structure du rutile ($Ti O_2$ quadratique) ou de la cassitérite ($Sn O_2$)

Groupe de symétrie : P -4/mnm (= D_{4h}^{14})

Position des atomes : pour le titane : 0 0 0 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

pour l'oxygène $\begin{cases} u\ u\ 0 & (\frac{1}{2}+u)\ (\frac{1}{2}-u)\ \frac{1}{2} \\ \bar{u}\ \bar{u}\ 0 & (\frac{1}{2}-u)\ (\frac{1}{2}+u)\ \frac{1}{2} \end{cases}$ (u = 0,31)

On a assimilé pendant longtemps cette structure à un type ionique déformé : considérés isolément, les oxygènes forment un assemblage h.c. irrégulier (il serait régulier, si au lieu du rapport $\frac{c}{a}$ = 0,67 on trouvait le rapport $\frac{c}{a}$ = 0,58, et moyennant un déplacement de 0,24 Å



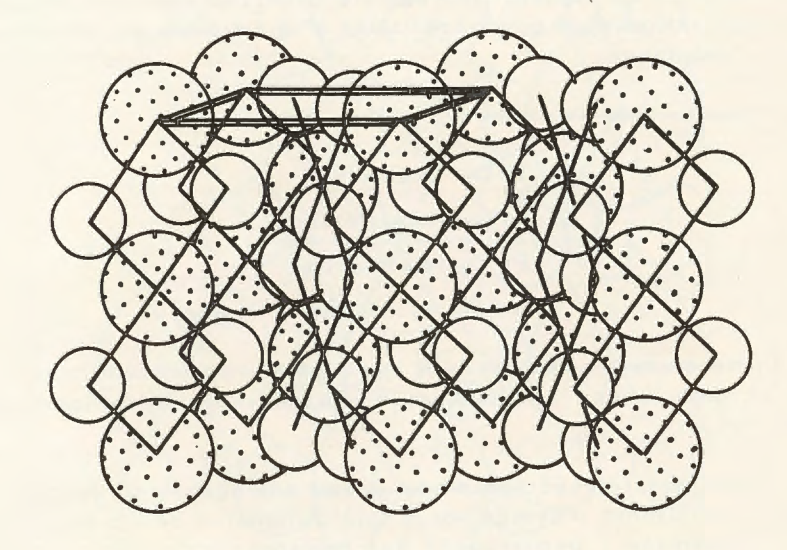


Fig. 102. - Rutile $Ti O_2$

de chacun des oxygènes), et les ions Ti^{4+} sont dans les lacunes octaédriques, la moitié de ces lacunes restant vides.

Quand on regarde les choses de plus près, on s'aperçoit que, bien que les distances de Ti (coordination octaédrique) aux six oxygènes qui l'entourent soient sensiblement égales (1,93 Å et 1,97 Å*) et nettement inférieures à la somme des rayons neutres (2,10 Å), ces liaisons doivent avoir un caractère partiellement covalent : En effet les distances entre les oxygènes sont très inégales et l'une d'elles anormalement faible : 2,41 Å. Or à l'état ionisé deux oxygènes ne peuvent pas s'approcher à moins de 2,70 Å. Les oxygènes sont donc liés par covalence à Ti, et la structure peut se comprendre de la manière suivante : Le cristal est formé de chaines parallèles à la direction c quadratique : Ti (O–O 2,41) Ti (O–O 2,41) (c'est la direction d'allongement du cristal.

L'angle O-Ti-O = 72°. La liaison O-O courte est présentée précisément par les maillons de la chaîne. Cependant ce caractère covalent est relativement modéré car les chaînes sont liées entre elles par des distances Ti-O presque équivalentes à celles que l'on rencontre à l'intérieur de la chaine. On constate dans cet exemple un cas où l'individualisation d'un polymère infini à une dimension commence à peine à s'esquisser.

Cette structure est celle de :

TiO_2	rutile	
SnO_2	cassitérite	
PbO_2	plattnérite	
MnO_2	pyrolusite	etc...

Les structures en chaînes plus typiques se rencontrent dans CrO_3 où le chrome à une coordinance 4 -tétraédrique (enchaînement de tétraèdres).

Des chaînes tétraédriques tout à fait analogues représentent les radicaux infiniment polymérisés à une dimension des métasilicates $(SiO_3)^{2-}$ (exemple : pyroxènes), des métaphosphates $(PO_3)^-$ et méta-arséniates, etc...

* Cette distance paraîtra coïncider parfaitement à la somme des rayons ioniques mais le rayon ionique de Ti_{4+} a été précisément déterminé à partir de cette mesure.

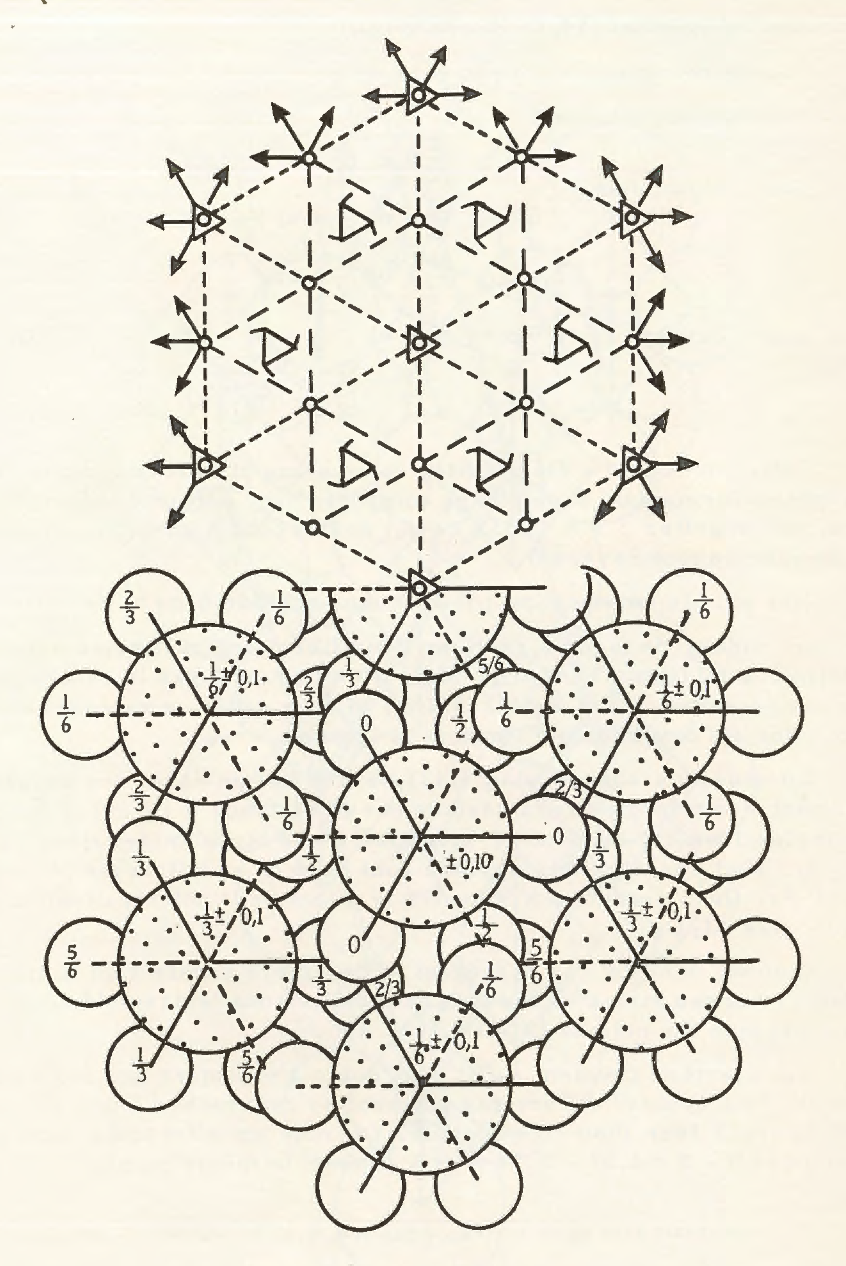


Fig.103 a.- α Al_2O_3 (corindon)

F. - STRUCTURES MOLÉCULAIRES

Structures des corindons ($A\ell_2\,O_3$ rhomboédrique)

Groupe de symétrie : $R\,\bar{3}c$ (= D^6_{3d})

Position des atomes :

$$\text{pour l'aluminium} \begin{cases} u\;u\;u & (\frac{1}{2}+u)\;(\frac{1}{2}+u)\;(\frac{1}{2}+u) \\ \bar{u}\;\bar{u}\;\bar{u} & (\frac{1}{2}-u)\;(\frac{1}{2}-u)\;(\frac{1}{2}-u) \end{cases} \quad u = 0{,}105$$

$$\text{pour l'oxygène} \begin{cases} v\;\bar{v}\;o & (\frac{1}{2}-v)\;(\frac{1}{2}+v)\;\frac{1}{2} \\ \bar{v}\;o\;v & (\frac{1}{2}+v)\;\frac{1}{2}\;(\frac{1}{2}-v) \\ o\;v\;\bar{v} & \frac{1}{2}\;(\frac{1}{2}-v)\;(\frac{1}{2}+v) \end{cases} \quad v = 0{,}303$$

Cette structure a été décrite, comme une structure ionique. Les oxygènes formant un assemblage compact. h.c. déformé (assemblage compact régulier : v = 0,333 ce qui correspond à un déplacement de 0,25 Å de chaque oxygène).

Les aluminiums occupent les lacunes octaédriques, $\frac{1}{3}$ de celles-ci restant vides, de façon à réaliser l'équilibre électrostatique qui correspond à la formule $A\ell_2\,O_3$. Mais ils n'occupent pas le centre de la lacune (u serait alors égal à 0,083) si bien qu'ils se rapprochent de trois des six oxygènes qui limitent la lacune.

Considérons chaque plan (111) de cet assemblage, les oxygènes formant des triangles caractérisés par la distance 0 - 0 = 2,5 Å. Ces triangles forment le plan de symétrie d'une bipyramide triangulaire $A\ell_2\,O_3$, dont les sommets opposés sont deux Al symétriques (Al - O = 1,93 Å). On a tendance à voir ici le début de l'individualisation des molécules $A\ell_2\,O_3$.

Comme dans le cas précédent le caractère covalent de la liaison Aℓ-O ne doit pas être très accusé, car les liaisons "extramoléculaires" sont presque les mêmes (Aℓ-O = 1,89 Å)* .

Ce caractère covalent suffit sans doute à expliquer que les oxygènes de "molécules" différentes puissent se rapprocher à une distance inférieure à leur diamètre ionique. On note en effet trois sortes de distances 0 - 0 = 2,61 - 2,71 Å et 3 Å (dans le même plan).

---

* On pourrait donc aussi envisager une structure où tendent à s'individualiser des feuillets : ceux-ci seraient constitués par les triangles o△o = 2,5 Å liés entre eux par des liaisons pyramidales o>Al (Al-O = 1,89 Å) - en tirets sur la figure.

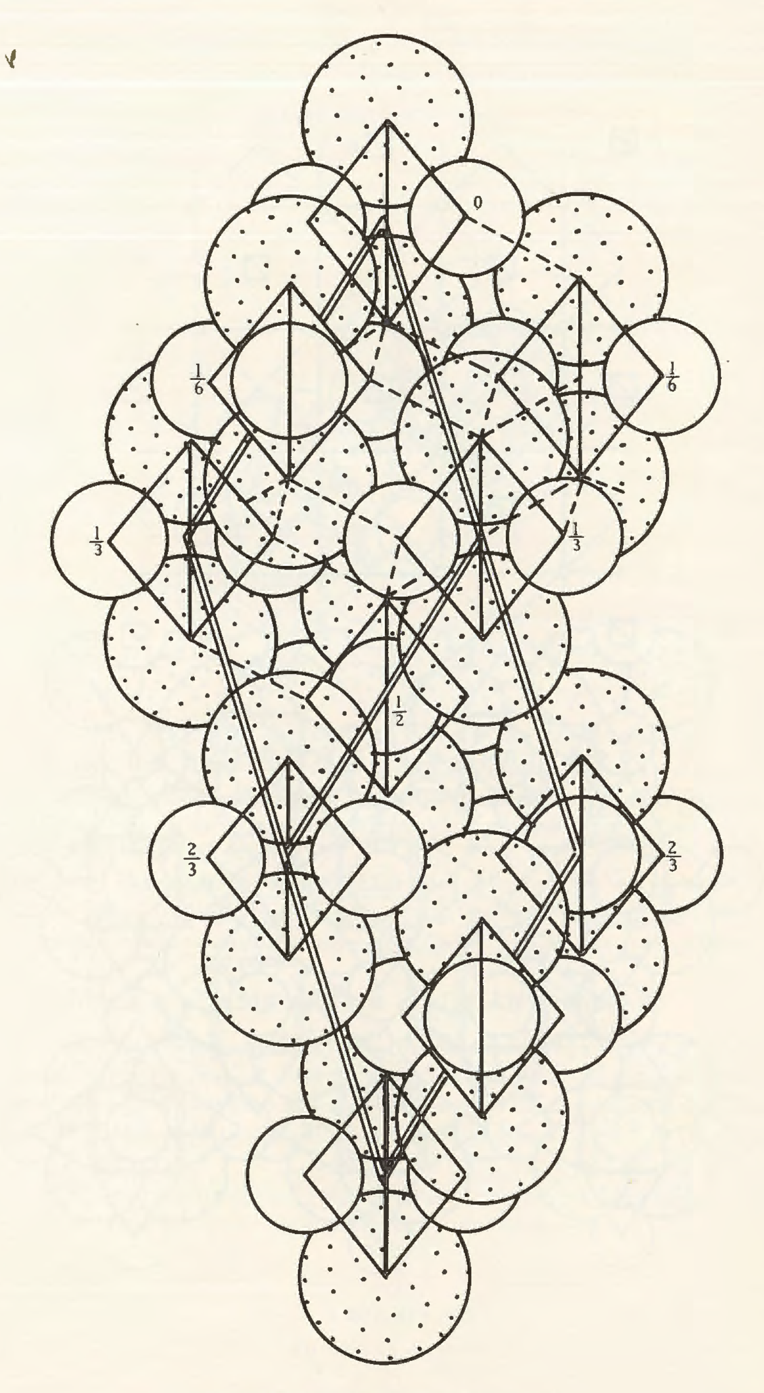


Fig. 103 b.- α $Al_2\,O_3$ (Corindon)

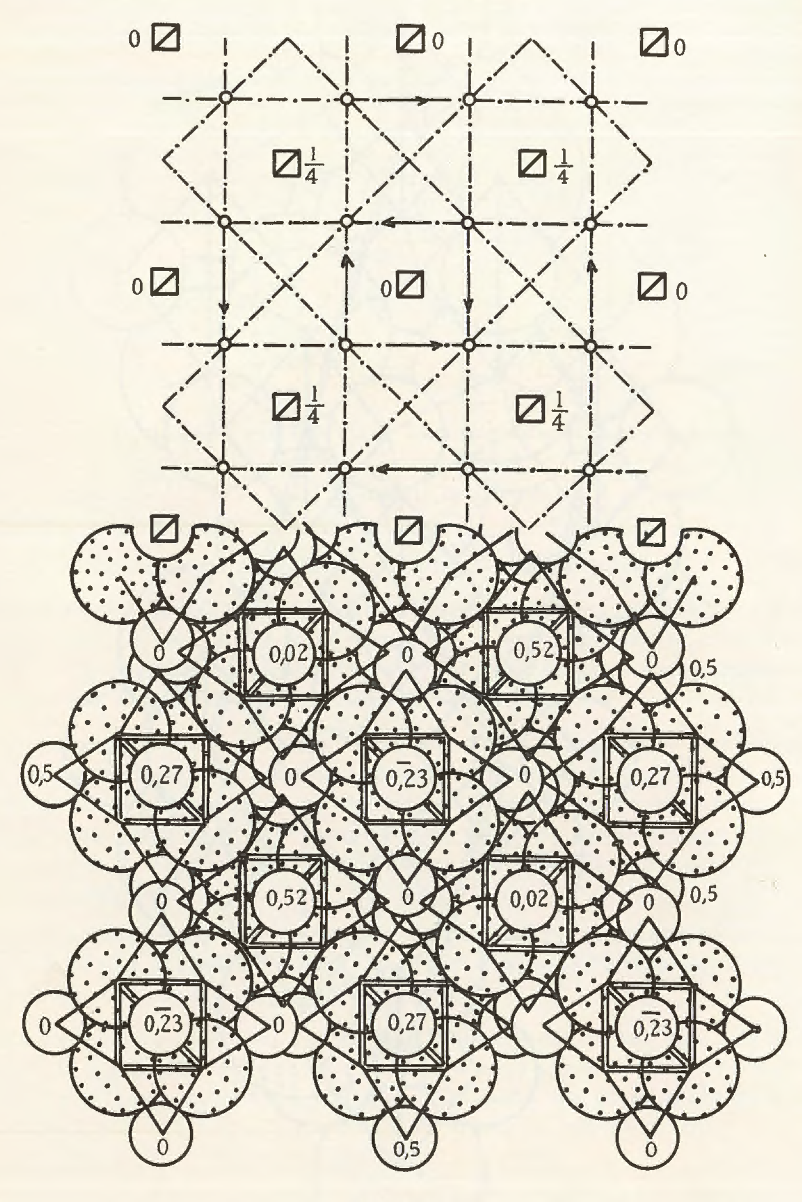


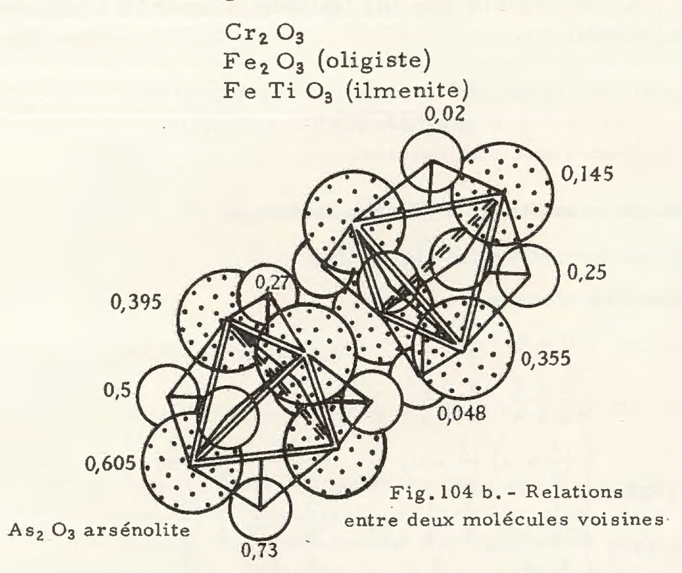
Fig. 104 a

$As_2\ O_3$ arsénolite

Comme dans le cas du rutile, le caractère covalent se traduit par une grande dureté et un point de fusion élevé.

Cette structure est également celle de :

$Cr_2\ O_3$
$Fe_2\ O_3$ (oligiste)
$Fe\ Ti\ O_3$ (ilmenite)



$As_2\ O_3$ arsénolite

Fig. 104 b. - Relations entre deux molécules voisines

Des structures moléculaires plus typiques se notent dans quelques composés inorganiques comme l'arsénolite ($As_2\ O_3$ cubique a_o = 11,046 Å) dans cette structure les molécules sont polymérisées sous forme $As_4\ O_6$ de symétrie tétraédrique. Ces mêmes molécules $As_4\ O_6$ se rencontrent dans la vapeur.

Mais les structures moléculaires typiques se trouvent dans les cristaux organiques où ils constituent la totalité des cas. Leur diversité est trop grande pour que nous en donnions ici des exemples.

G. - STRUCTURES A RADICAUX SIMPLES

Les radicaux non polymérisés "mononucléaires" c'est-à-dire des ensembles atomiques à caractère covalent, électrostatiquement chargés, se rencontrent par exemple dans les structures cristallines des nitrates, carbonates, sulfates orthophosphates, orthosilicates, etc.

Ils sont quelquefois "polynucléaires" comme par exemple dans le cas des pyro-phosphates, pyrosulfates, pyrosilicates :

```
    o       o          o       o           o        o
    |       |          |       |           |        |
o - P - o - P - o ; o - S - o - S - o ; o - Si - o - Si - o ...
    |       |          |       |           |        |
    o       o          o       o           o        o
```

formés de deux noyaux tétraédriques soudés par un sommet oxygène.

Dans tous ces cristaux salins, les valences électrostatiques des radicaux sont saturés par des cations. Le caractère des liaisons entre les atomes des radicaux (oxygène dans les cas cités) et les cations est nettement ionique, tandis que les liaisons à l'intérieur du radical ont un caractère covalent.

Ici aussi les types de structures sont trop nombreux pour qu'on puisse citer beaucoup d'exemples. Nous nous bornerons à décrire la structure de l'un d'eux : la calcite.

Structure de la calcite (CO_3Ca rhomboédrique – fig. 77)

Groupe de symétrie : $R\bar{3}c$ (= D^6_{3d})

Position des atomes :

de calcium = $0\ 0\ 0 \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

de carbone : $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} \quad \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$

d'oxygène : (u = 0,243)

$$\left\{\begin{array}{ll} (\frac{1}{4}+u)\ (\frac{1}{}-u)\ \frac{1}{4} & (\frac{3}{4}-u)\ (\frac{3}{4}+u)\ \frac{3}{4} \\ (\frac{1}{4}-u)\ \frac{1}{4}\ (\frac{1}{4}+u) & (\frac{3}{4}+u)\ \frac{3}{4}\ (\frac{3}{4}-u) \\ \frac{1}{4}\ (\frac{1}{4}+u)\ (\frac{1}{4}-u) & \frac{3}{4}\ (\frac{3}{4}-u)\ (\frac{3}{4}+u) \end{array}\right.$$

Comme pour le corindon, on peut rapprocher cette structure d'un assemblage h.c. très déformé d'ions oxygène, le calcium occupant les lacunes octaédriques (une lacune sur trois seulement).

Le carbone est au centre de trois oxygènes étroitement serrés contre lui et formant avec lui un radical $(CO_3)^{2-}$ plan, en triangle équilatéral perpendiculaire à l'axe A_3 rhomboédrique. La distance C - O = 1,25 Å est très courte, et la distance O - O = 1,41 Å n'est pas compatible avec l'existence de l'oxygène à l'état ionisé.

Le calcium est lié à six oxygènes équidistants situés à 2,4 Å, distance qui correspond exactement à une liaison ionique.

Cette structure est présentée par :

CO_3Mg	giobertite	NO_3Li	BO_3Sc	
CO_3Ca	calcite	NO_3Na	BO_3Y	etc...
CO_3Mn	diallogite			
CO_3Fe	sidérose			
CO_3Zn	smithsonite			

Lorsque le cation est plus gros ($R+/R_0 \geqslant 0,78$), la structure présentée par les carbonates est du type de l'aragonite (voir fig.76).

ANNEXE I

PROJECTION STÉRÉOGRAPHIQUE

C'est un mode de représentation de la surface d'une sphère et des points particuliers qu'elle porte.

Le point P, appelé Pôle (ou point de vue) est situé sur le diamètre perpendiculaire au plan équatorial, qui sert de plan de projection. Un point M de la sphère est représenté sur le plan de projection par le point m, intersection de PM avec le plan équatorial (fig.105).

On démontre que la projection d'un cercle de la sphère est un cercle, qu'un grand cercle méridien se projette suivant un rayon et qu'un grand cercle quelconque se projette suivant un arc de cercle passant par les extrémités du diamètre, intersection de ce grand cercle avec le cercle équatorial. On construit cet arc de cercle en plaçant son centre o sur la normale au diamètre d'intersection, à une distance L du centre p du cercle équatorial telle que :

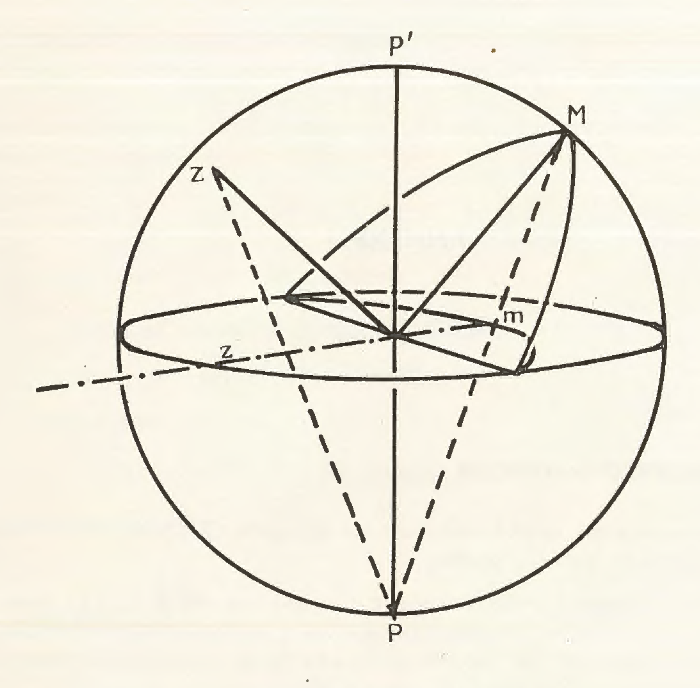
$L = r_o \cot g\, \alpha$

r_o est le rayon du cercle équatorial

α est l'angle que fait le plan du grand cercle projeté, avec l'axe des pôles.

Le cristal étant supposé placé au centre de la sphère, chaque plan du cristal est représenté sur la sphère par un point M, intersection de la normale au plan passant par 0 avec la sphère, et sur la projection par le point m correspondant.

Ainsi les plans qui appartiennent à une même "zone" sont représentés, sur la sphère, par des points situés sur un grand cercle, et, sur la projection, par des points situés sur l'arc de cercle correspondant. L'axe de zone étant la normale au grand cercle, est représenté, sur la projection, par un point z situé sur le même



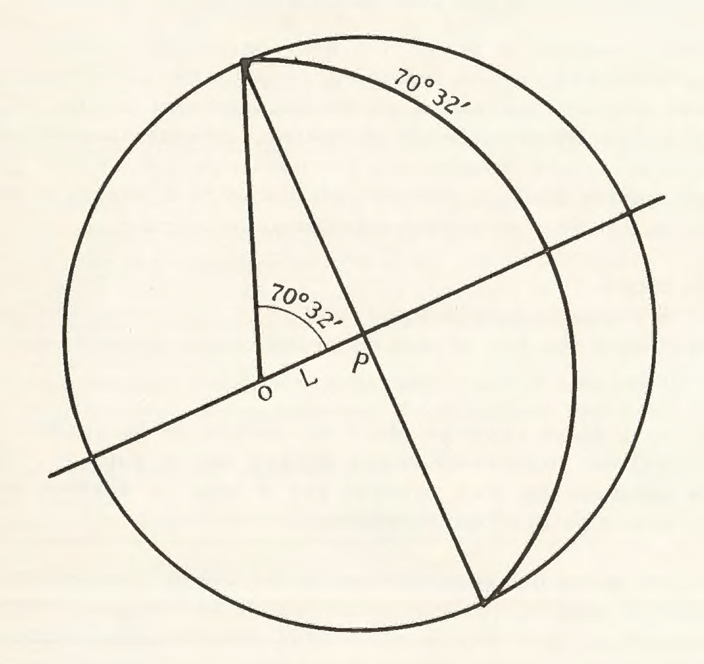


Fig. 105 - Projection stéréographique

diamètre que le centre de l'arc de cercle, du même côté que lui par rapport au centre 0, et à une distance L' telle que :

$$L' = r_o \operatorname{tg} \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right)$$

Une propriété importante des projections stéréographiques est que les angles suivant lesquels se coupent deux cercles tracés sur la sphère se conservent dans la projection. On peut ainsi mesurer directement sur la projection les angles que font entre elles les différentes zones cristallines.

On se sert communément pour établir ou analyser une projection stéréographique du "réseau de Wulff" (fig. 106).

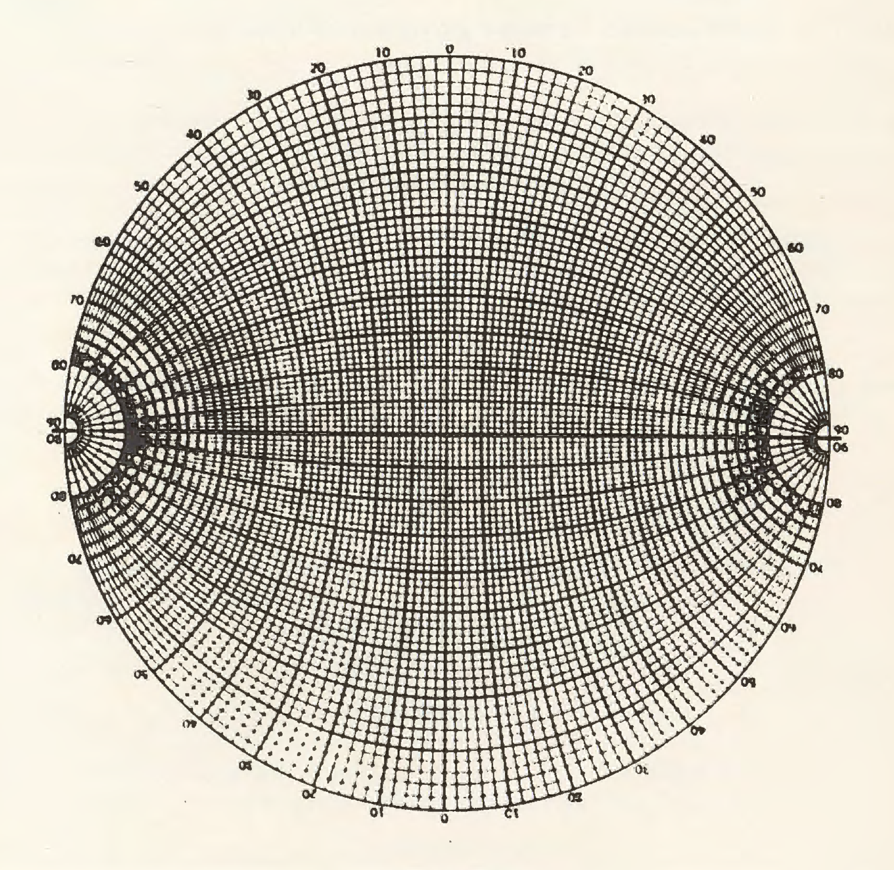


Fig. 106
Réseau de Wulff

ANNEXE II

CALCUL DE LA DISTANCE ENTRE DEUX POINTS - CALCUL D'UNE DISTANCE NODALE

Nous ferons ce calcul dans le cas général, c'est-à-dire dans un réseau triclinique, dont les unités d'axes $\vec{a}\,\vec{b}\,\vec{c}$ sont quelconques, les angles $\alpha\ \beta\ \gamma$ étant tous les trois différents de 90°.

Les coordonnées des points sont données par rapport à ces axes, en unités a (composante suivant x), b (composante suivant y), c (composante suivant z). Si les points considérés sont des noeuds du réseau, ce sont des valeurs entières.

Considérons deux points de coordonnées $x_i y_i z_i$ et $x_j y_j z_j$. Les composantes du vecteur $\vec{V}$ qui relie (vecteur-distance) sont :

$$h = x_j - x_i$$
$$k = y_j - y_i$$
$$\ell = z_j - z_i$$

la longueur de ce vecteur (ou module) sera calculé par la méthode classique : on écrit :

$$|V|^2 = \vec{V} \cdot \vec{V} \text{ (produit scalaire)}$$
$$= (h\vec{a} + k\vec{b} + \ell\vec{c})\,(h\vec{a} + k\vec{b} + \ell\vec{c})$$

$$|V|^2 = h^2a^2 + k^2b^2 + \ell^2c^2 + 2hkab\cos\gamma + 2k\ell bc\cos\alpha + 2\ell hca\cos\beta$$

Cette formule se simplifie dans le cas des autres réseaux, plus symétriques. Ainsi pour le réseau cubique ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$).

$$|V|^2 = (h^2 + k^2 + \ell^2)\,a^2$$

La distance nodale d'une rangée $[hk\ell]$ est la distance entre le premier noeud (h,k,ℓ premiers entre eux) et le noeud origine (o,o,o).

$$|n|^2_{hk\ell} = h^2a^2 + k^2b^2 + \ell^2c^2 + 2hkab\cos\gamma + 2k\ell bc\cos\alpha + 2\ell hca\cos\beta$$

CALCUL DE L'ANGLE ENTRE DEUX VECTEURS - CALCUL DE L'ANGLE ENTRE DEUX RANGÉES (OU ARÊTES CRISTALLINES)

Soient deux vecteurs donnés par leurs composantes :

$$\vec{V} = \vec{h} + \vec{k} + \vec{\ell} \qquad \vec{V'} = \vec{h'} + \vec{k'} + \vec{\ell'}$$

On écrit :

$$|V|\,|V'| \cos\vartheta = V \cdot V' \text{ (produit scalaire)}$$

d'où : cos ϑ = produit scalaire/produit des modules

$$\text{produit scalaire} = hh'a^2 + kk'b^2 + \ell\ell'c^2 + (hk' + kh')\cos\gamma + (k\ell' + \ell k')\cos\alpha + (\ell h' + h\ell')\cos\beta$$

produit des modules = $|V|\,|V'|$

$|V|$ et $|V'|$ sont les racines carrées des expressions $|V|^2$ et $|V'|^2$ (formule I)

Cette formule se simplifie dans le cas du réseau cubique :

$$\cos\vartheta = \frac{hh' + kk' + \ell\ell'}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}\,\sqrt{h'^2 + k'^2 + \ell'^2}}$$

ANNEXE III

RÉSEAU RÉCIPROQUE

Le calcul des distances réticulaires et des angles dièdres entre plans réticulaires (ou entre faces cristallines) est facilité par l'introduction du réseau réciproque.

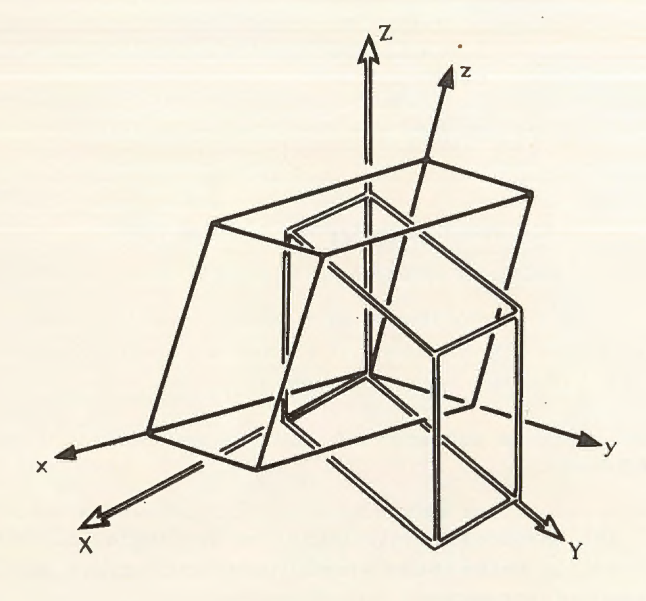
Dans le réseau réciproque, les plans réticulaires sont représentés par des rangées normales à ces plans, si bien que le calcul d'une distance réticulaire revient au calcul d'une distance nodale réciproque et le calcul d'un angle dièdre formé par deux plans réticulaires au calcul de l'angle dièdre de leurs normales, c'est-à-dire au calcul de l'angle de deux rangées réciproques.

D'un autre point de vue, la représentation du réseau réciproque est indispensable pour résoudre la plupart des problèmes de radiocristallographie. Il représente la "Transformée de Fourier" du réseau réel et la figure de diffraction des rayons X par un cristal dérive de cette "transformée" par des opérations géométriques simples.

Le réseau réciproque provient du réseau réel (réseau de Bravais du cristal) par une transformation géométrique bien connue : la transformation par polaires réciproques (on dit également réseau polaire).

Avant de définir le réseau réciproque, nous rappellerons quelques définitions dans le réseau réel.

x y z dont les axes du réseau de Bravais
$\alpha\ \beta\ \gamma$ sont les angles de ces axes
a b c sont les périodiques sur ces axes (désignées aussi par les notations $\vec{n}_{100}$, $\vec{n}_{010}$, $\vec{n}_{001}$)



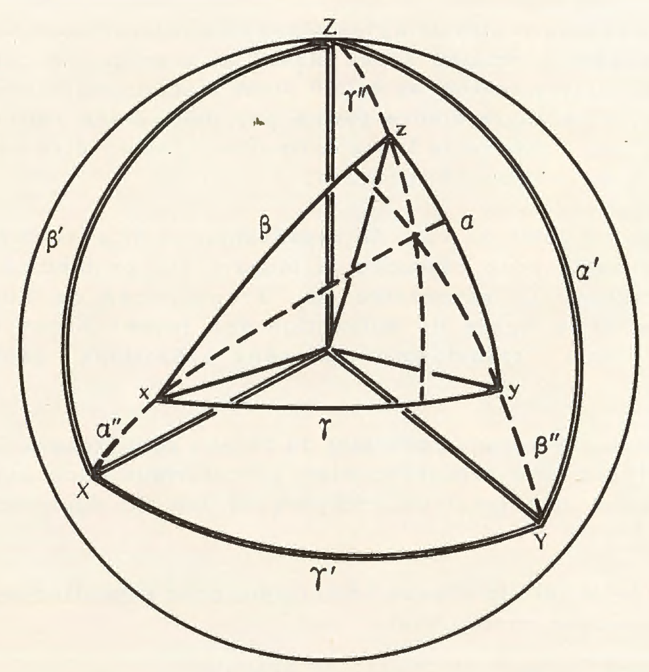


Fig. 107

Réseau $\begin{cases} x\ y\ z \\ \alpha\ \beta\ \gamma \end{cases}$, réseau réciproque $\begin{cases} X\ Y\ Z \\ \alpha'\ \beta'\ \gamma' \end{cases}$

Relations d'angles

v est le volume de la maille $(abc\alpha\beta\gamma)$

* $v = abc\sqrt{1 + 2\cos\alpha\ \cos\beta\ \cos\gamma - (\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma)}$

On peut définir les vecteurs $\vec{d}_{100}$, $\vec{d}_{010}$, $\vec{d}_{001}$, distances réticulaires principales (hauteurs de la maille parallélépipédique), qui font respectivement les angles α'', β'', γ'', avec les axes x, y, z.

$$\alpha'' = \text{angle}\ \vec{n}_{100}\ \vec{d}_{100} \qquad \cos\alpha'' = v/(abc\ \sin\alpha)$$
$$\beta'' = \text{angle}\ \vec{n}_{010}\ \vec{d}_{010} \qquad \cos\beta'' = v/(abc\ \sin\beta)$$
$$\gamma'' = \text{angle}\ \vec{n}_{001}\ \vec{d}_{001} \qquad \cos\gamma'' = v/(abc\ \sin\gamma)$$

Les vecteurs $\vec{d}_{100}$, $\vec{d}_{010}$, $\vec{d}_{001}$ sont les normales aux plans principaux et leurs modules sont :

$$|d_{100}| = a\cos\alpha''$$
$$|d_{010}| = b\cos\beta''$$
$$|d_{001}| = c\cos\gamma''$$

DÉFINITION DU RÉSEAU RÉCIPROQUE

On appellera :

X Y Z, les axes du réseau réciproque
$\alpha'\ \beta'\ \gamma'$ les angles de ces axes
A B C, les périodes sur ces axes
(désignées encore par les notations N_{100}, N_{010}, N_{001})

Orientation des axes X Y Z : ce sont les normales aux plans principaux du réseau réel :

X est normal aux plans (100), donc parallèle au vecteur $\vec{d}_{100}$
Y est normal aux plans (010), donc parallèle au vecteur $\vec{d}_{010}$
Z est normal aux plans (001), donc parallèle au vecteur $\vec{d}_{001}$

$\alpha'\ \beta'\ \gamma'$ sont les angles dièdres des faces de la maille parallélépipédique. On calcule :

$$\sin\alpha' = v/(abc\ \sin\beta\ \sin\gamma)$$
$$\sin\beta' = v/(abc\ \sin\gamma\ \sin\alpha)$$
$$\sin\gamma' = v/(abc\ \sin\alpha\ \sin\beta)$$

Unités sur les axes X Y Z :

A B C sont les inverses des distances réticulaires principales

$$A = N_{100} = 1/d_{100}$$
$$B = N_{010} = 1/d_{010}$$
$$C = N_{001} = 1/d_{001}$$

* On peut aussi adopter la formule suivante :

$$v = 2abc\sqrt{\sin p\ \sin(p-\alpha)\ \sin(p-\beta)\ \sin(p-\gamma)}$$

$$\text{où } p = \frac{\alpha+\beta+\gamma}{2}$$

On définit ainsi le parallélépipède (A B C $\alpha'\beta'\gamma'$), maille du réseau réciproque. Son volume est V et il est inverse du volume v de la maille réelle :

$$V = 1/v$$

PROPRIÉTÉS DU RÉSEAU RÉCIPROQUE

Une rangée ⟦pqr⟧ du réseau réciproque est normale aux plans (pqr) du réseau vrai et sa distance nodale est inverse de la distance réticulaire de ces plans dans le réseau vrai.

$$N_{pqr} = 1/d_{pqr}$$

N_{pqr} et d_{pqr} sont des vecteurs parallèles.

Réciproquement, les plans réticulaires (hkl) du réseau réciproque sont normaux à la rangée |hkl| du réseau réel et leur distance réticulaire D_{hkl} est inverse de la distance nodale de cette rangée :

$$D_{hkl} = 1/n_{hkl}$$

D_{hkl} et n_{hkl} sont des vecteurs parallèles.

Ces relations permettent de calculer, dans le réseau réciproque (ABC $\alpha'\beta'\gamma'$) les valeurs des distances réticulaires. Dans le système cubique la formule sera très simple :

$$d_{pqr} = \frac{1}{N_{pqr}} = \frac{a}{\sqrt{p^2 + q^2 + r^2}}$$

Les valeurs étant obtenues, on pourra calculer aussi cos δ', des angles dièdres.

ANNEXE IV

CHANGEMENTS D'AXES CRISTALLOGRAPHIQUES

Lorsque l'on veut décrire une structure, il y a souvent intérêt à la rapporter à une maille différente de celle qui a servi à la déterminer à partir des données des rayons X. Par exemple, lorsque la structure est cubique faces centrées, la structure peut être décrite d'une manière plus simple par rapport à sa maille simple rhomboédrique. Inversement, on peut avoir besoin de décrire un cristal rhomboédrique ou cubique par rapport à sa maille multiple hexagonale;

Nous allons résoudre ce problème, d'ailleurs classique, du changement d'axes, dans le cas général.

Le premier système est rapporté à des axes ox, oy, oz, et les unités sur ces axes (périodes dans le cas d'un réseau) sont respectivement a, b, c.

Le deuxième système possède la même origine o, mais est rapporté aux axes oξ, oν, oζ, caractérisés par les unités (périodes): α, β, γ.

Les vecteurs unitaires du système II sont définis par rapport au système I par le système :

$$\begin{aligned} \vec{\alpha} &= \vec{h}_\alpha + \vec{k}_\alpha + \vec{\ell}_\alpha \\ \vec{\beta} &= h_\beta + k_\beta + \ell_\beta \\ \vec{\gamma} &= h_\gamma + k_\gamma + \ell_\gamma \end{aligned} \quad \text{déterminant } D = \begin{vmatrix} h_\alpha & k_\alpha & \ell_\alpha \\ h_\beta & k_\beta & \ell_\beta \\ h_\gamma & k_\gamma & \ell_\gamma \end{vmatrix}$$

réciproquement, les vecteurs unitaires du système I sont définis par rapport au système II par le système :

$$\begin{aligned} \vec{a} &= \vec{\eta}_a + \vec{K}_a + \vec{\lambda}_a \\ \vec{b} &= \eta_b + K_b + \lambda_b \\ \vec{c} &= \eta_c + K_c + \lambda_c \end{aligned} \quad \text{déterminant } \Delta = \begin{vmatrix} \eta_a & \eta_b & \eta_c \\ K_a & K_b & K_c \\ \lambda_a & \lambda_b & \lambda_c \end{vmatrix}$$

On démontre que = $D = 1/\Delta$

$$\eta_a = \frac{\text{mineur de } h_\alpha}{D} \quad \eta_b = \frac{\text{mineur de } k_\alpha}{D} \quad \eta_c = \frac{\text{mineur de } \ell_\alpha}{D}$$

$$K_a = \frac{\text{mineur de } h_\beta}{D} \quad K_b = \frac{\text{mineur de } k_\beta}{D} \quad K_c = \frac{\text{mineur de } \ell_\beta}{D}$$

$$\lambda_a = \frac{\text{mineur de } h_\gamma}{D} \quad \lambda_b = \frac{\text{mineur de } k_\gamma}{D} \quad \lambda_c = \frac{\text{mineur de } \ell_\gamma}{D}$$

CHANGEMENT DE NOTATION D'UNE RANGÉE

$[h\ k\ \ell]$ dans le système I, $[h'\ k'\ \ell']$ dans le système II

$$\begin{aligned} h' &= h\eta_a + kK_a + \ell\lambda_a \\ k' &= h\eta_b + kK_b + \ell\lambda_b \\ l' &= h\eta_c + kK_c + \ell\lambda_c \end{aligned} \quad \text{déterminant } \Delta = \begin{vmatrix} \eta_a & K_a & \lambda_a \\ \eta_b & K_b & \lambda_b \\ \eta_c & K_c & \lambda_c \end{vmatrix}$$

CHANGEMENT DE NOTATION D'UN PLAN

$(p\ q\ r)$ dans le système I, $(p'\ q'\ r')$ dans le système II

$$\begin{aligned} p' &= ph_\alpha + qk_\alpha + r\ell_\alpha \\ q' &= ph_\beta + qk_\beta + r\ell_\beta \\ r' &= ph_\gamma + qk_\gamma + r\ell_\gamma \end{aligned} \quad \text{déterminant } D = \begin{vmatrix} h_\alpha & k_\alpha & \ell_\alpha \\ h_\beta & k_\beta & \ell_\beta \\ h_\gamma & k_\gamma & \ell_\gamma \end{vmatrix}$$

Exemple : passage de la maille simple $\vec{a}\vec{b}\vec{c}$ rhomboédrique à la maille multiple $\vec{\alpha}\vec{\beta}\vec{\gamma}$ hexagonale.

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 + 0 + (-1) \\ \beta &= (-1) + 1 + 0 \\ \gamma &= 1 + 1 + 1 \end{aligned} \quad D = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} = 3$$

$$\begin{aligned} a &= 1/3 + (-1/3) + 1/3 \\ b &= 1/3 + 2/3 + 1/3 \\ c &= (-2/3) + (-1/3) + 1/3 \end{aligned} \quad \Delta = \begin{vmatrix} 1/3 & \bar{1}/3 & 1/3 \\ 1/3 & 2/3 & 1/3 \\ \bar{2}/3 & \bar{1}/3 & 1/3 \end{vmatrix}$$

la rangée $[h\ k\ \ell]$ devient $[h'\ k'\ \ell'_{hex}]$:

$$\begin{aligned} h' &= 1/3\,h + 1/3\,k - 2/3\,\ell \\ k' &= 1/3\,h + 2/3\,k - 1/3\,\ell \\ l' &= 1/3\,h + 1/3\,k + 1/3\,l \end{aligned}$$

Exemple :

$[1\ 1\ 1]_{rh} \longrightarrow [0\ 0\ 1]_{hex}$
$[1\ 1\ 0] \longrightarrow [2\ 1\ 2]$
$[1\ 0\ 1] \longrightarrow [1\ 2\ 2]$
$[0\ 1\ 1] \longrightarrow [1\ 1\ 2]$

le plan $(pqr)_{rh}$ devient $(p'\ q'\ r')_{hex}$

$$\begin{aligned} p' &= p - r \\ q' &= -p + q \\ r' &= p + q + r \end{aligned}$$

Exemple :

$[1\ 1\ 1]_{rh} \longrightarrow [0\ 0\ 3]_{hex}$
$[1\ 0\ 0] \longrightarrow [1\ 1\ 1]$
$[0\ 1\ 0] \longrightarrow [0\ 1\ 1]$
$[0\ 0\ 1] \longrightarrow [1\ 0\ 1]$

EXERCICES

PREMIER TYPE

1°) Déterminer les notations des arêtes communes aux faces

$(1\ 1\ 1) \quad (1\ \bar{1}\ 1)$

de l'octaèdre cubique.

Par permutation, déterminer les notations des 12 arêtes de l'octaèdre. Les placer sur le croquis de la figure 40.

- vérifier par le calcul que ces arêtes font entre elles des angles de 60°
- vérifier par le calcul que les angles dièdres de l'octaèdre sont de 109°28'
- vérifier par le calcul que les faces de l'octaèdre font un angle de 54°44' avec deux des axes quaternaires et sont parallèles au troisième.

2°) Même travail pour les arêtes communes aux faces

$(1\ 1\ 0) \quad (1\ \bar{1}\ 0)$

du dodécaèdre rhomboïdal (fig.44).

- vérifier par le calcul que ces arêtes font entre elles des angles de 60°
- vérifier par le calcul que les faces de ce dodécaèdre font entre elles des angles de 120°
- vérifier par le calcul qu'elles sont inclinées à 45° sur deux des axes quaternaires et parallèles au troisième
- calculer l'angle d'inclinaison d'une face du dodécaèdre sur l'axe ternaire le plus proche.

3°) Mêmes questions pour l'octaèdre pyramidé (fig.42)

4°) Mêmes questions pour le trapézoèdre (fig.41)

5°) Mêmes questions pour le cube pyramidé (fig.45)

6°) Mêmes questions pour l'hexoctaèdre (fig.43)

7°) Mêmes questions pour le dodécaèdre pentagonal $\frac{1}{2}$b (planche I_4)

8°) Calculer les angles des arêtes qui limitent la face $1/2\ b^2$ dans la forme $a^1\ 1/2\ b^2$ (faux icosaèdre de la planche I_4)

- trouver la forme $a^1\ 1/2\ b^m$ (m irrationnel) qui se rapproche le plus de l'icosaèdre (par approximations successives).

DEUXIÈME TYPE

- Dessiner la projection stéréographique des éléments de symétrie du cube

a) l'axe des pôles étant un axe quaternaire
b) l'axe des pôles étant un axe ternaire

- Représenter par des arcs de cercles les zones définies par les couples de plans :

$(1\ 1\ 1)$ $(1\ \bar{1}\ 1)$
$(0\ 1\ 1)$ $(1\ 0\ 1)$
$(1\ 1\ 1)$ $(0\ 1\ 1)$
$(1\ 0\ 2)$ $(0\ 2\ 1)$
$(1\ 1\ 1)$ $(0\ 1\ 2)$

à l'aide des éléments de symétrie, on tracera toutes les zones équivalentes aux zones demandées.

On notera chacune d'elle par les indices de son axe de zone.

- Se servir du tracé de ces zones pour représenter les projections stéréographiques des faces

- du trapézoèdre a^2
- de l'octaèdre pyramidé $a^{1/2}$
- de l'hexoctaèdre (123)

- En supprimant les éléments de symétrie dont la disparition caractérise chacune des mériédries du système cubique, représenter les projections stéréographiques :

- du gyroèdre 1/2 (123)
- de l'hexatétraèdre 1/2 (123)
- du dodécaèdre pentagonal tétraédrique 1/4 (123)

TROISIÈME TYPE

La maille simple rhomboédrique de la calcite est définie, par rapport à son rhomboèdre de clivage, p, par la notation e^3 (voir fig.77 : $(\bar{3}11)$).

- notation des arêtes de ce rhomboèdre R par rapport au rhomboèdre p

- notation des faces du rhomboèdre p par rapport au rhomboèdre R

- notation des arêtes du clivage p par rapport au rhomboèdre R

- notation, par rapport à R, de la face notée b^1 dans le rhomboèdre de clivage
" " " " $e^{1/2}$
" " " " e^1
" " " " e^2
" " " " d^1
" " " " d^2

- notation, par rapport à R, de la rangée $[1\ 1\ 0]$
" " " $[1\ \bar{1}\ 0]$

QUATRIÈME TYPE

L'angle dièdre du rhomboèdre de clivage de la calcite est 105°5'.

- calculer l'angle des arêtes de ce rhomboèdre
- calculer l'angle des arêtes de la maille simple R (définie dans le problème précédent)
- calculer l'angle dièdre de cette maille simple.

Déterminer par le calcul le réseau réciproque du réseau R, représenter les trois projections classiques du réseau R et de son réseau réciproque.

Déterminer la maille hexagonale multiple de ce réseau R

- calculer la valeur c/a qui caractérise cette maille,
- déterminer les notations hexagonales des rangées principales du réseau R, des rangées principales du réseau p.
- déterminer les notations hexagonales des faces principales du réseau R, du réseau p.

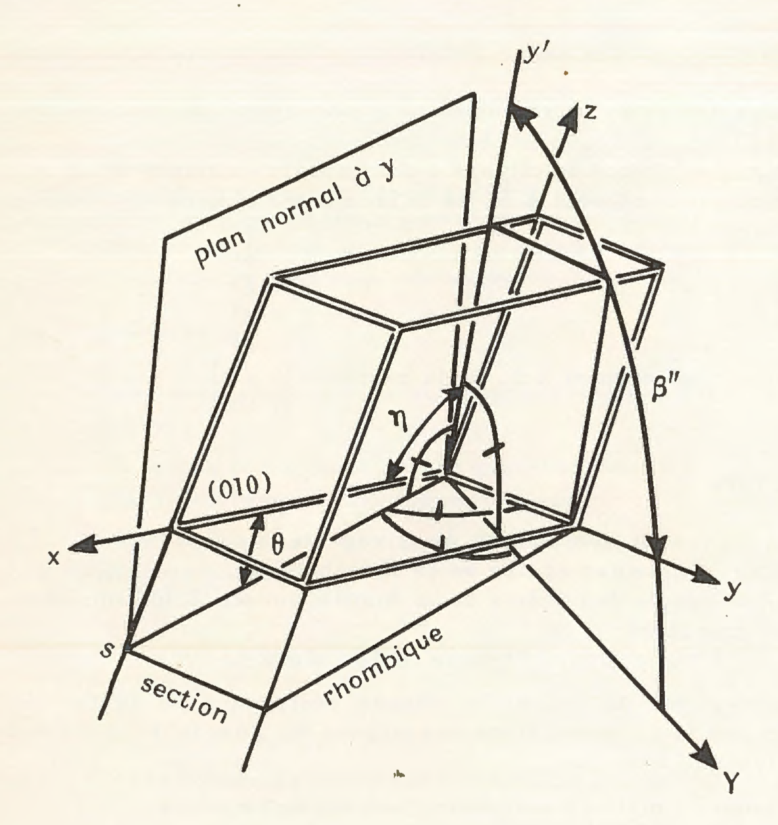
Notations hexagonales des faces cristallines, définies par rapport à p, par les notations b^1 ; $e^{1/2}$; e^2 ; d^1 ; d^2.

CINQUIÈME TYPE

Un réseau triclinique est défini par trois angles $\alpha\,\beta\,\gamma$ différents de 90°.

On appelle <u>sections rhombiques</u> d'un prisme triclinique celles qui sont représentées par un rectangle (en joignant les milieux des côtés du rectangle on obtient un losange ou rhombe).

On peut définir trois sections rhombiques principales : celle qui passe par l'arête x, celle qui passe par l'arête y, celle qui passe par l'arête z.



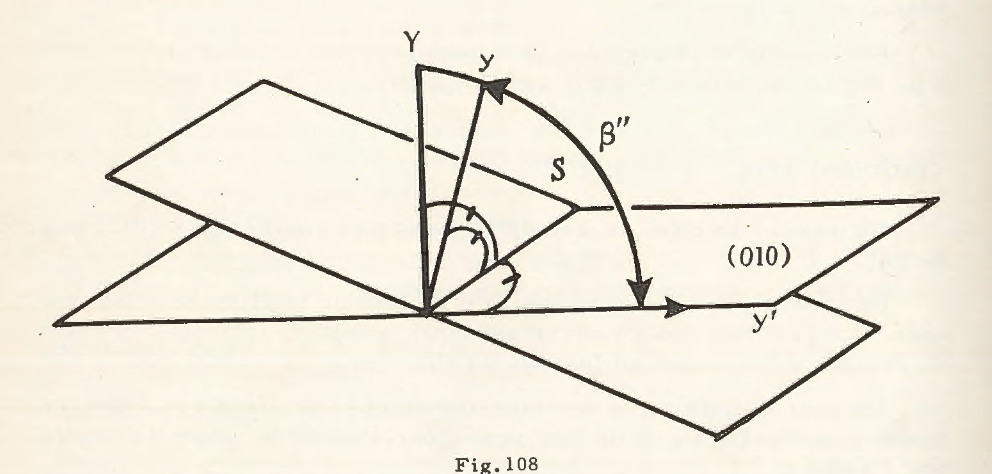


Fig. 108

Nous nous proposons ici de déterminer celle qui passe par l'arête y, en précisant la valeur θ de l'angle que fait sa trace sur le plan (010) avec l'arête x (fig. 108).

(Cette section rhombique joue le rôle de plan d'accolement de deux cristaux de feldspaths, maclés suivant la loi du péricline).

- calculer en fonction de $\alpha \beta \gamma$, l'angle β'' que fait la rangée [010] avec le plan (010).

On élève la perpendiculaire oY au plan (010).

Les droites Y et y déterminent un plan. yy' représente l'angle β'' cherché.

- yy' représente la hauteur du triangle sphérique de côtés $\alpha \beta \gamma$ (voir fig. 107).

Calculer l'angle xy' = η que fait le plan projetant [010] sur (010) avec l'axe des x.

On utilisera la relation, classique en trigonométrie sphérique,

$$\cos \eta = \frac{\cos \gamma}{\cos \beta''}$$

Ce plan projetant est perpendiculaire au plan de section rhombique (théorème des trois perpendiculaires). Donc θ = 90° - η.

SIXIÈME TYPE : GROUPES DE SCHŒNFLIES

1°) Représenter, sur la projection perpendiculaire à [010] et sur la projection perpendiculaire à [001], les éléments de symétrie ( ) qui correspondent au groupe holoèdre monoclinique, caractérisé par la correspondance des 4 points homologues suivants :

coordonnées x y z x (1/2 + y) $\bar{z}$
$\bar{x}$ $\bar{y}$ $\bar{z}$ x (1/2 - y) z

(on donnera à la maille des dimensions arbitraires : par exemple a = 5, b = 7, c = 10 β = 70°

Il y a intérêt à représenter deux mailles dans chaque sens et à choisir le point x y z à une faible distance de l'origine.

- Trouver les points qui ne se reproduisent que deux fois.
- Quels sont les groupes correspondants dans l'hémiédrie énantiomorphe et dans l'hémiédrie superposable.

Placer les points homologues dans ces groupes.

Réponse : P - 2_1/m

2°) Même travail pour le groupe holoèdre monoclinique dont les huit points homologues correspondants sont :

$$x\,y\,z \quad x\,\bar{y}\,z \quad (\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,z \quad (\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,z$$

$$\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z} \quad \bar{x}\,y\,\bar{z} \quad (\tfrac{1}{2}-x)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,\bar{z} \quad (\tfrac{1}{2}-x)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,\bar{z}$$

Réponse : C -2/m

3°) Même travail pour le groupe holoèdre monoclinique dont les huit points homologues correspondants sont :

$$x\,y\,z \quad \bar{x}\,y\,(\tfrac{1}{2}-z) \quad (\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,z \quad (\tfrac{1}{2}-x)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,\bar{z}$$

$$\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z} \quad x\,\bar{y}\,(\tfrac{1}{2}+z) \quad (\tfrac{1}{2}-x)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,\bar{z} \quad (\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,z$$

Réponse : C - 2/c

4°) Même travail pour le groupe holoèdre orthorhombique dont les huit points homologues correspondants sont :

$$x\,y\,z \quad \bar{x}\,(\tfrac{1}{2}+y)\,(\tfrac{1}{2}+z) \quad (\tfrac{1}{2}+x)\,\bar{y}\,(\tfrac{1}{2}+z) \quad (\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,\bar{z}$$

$$\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z} \quad x\,(\tfrac{1}{2}-y)\,(\tfrac{1}{2}-z) \quad (\tfrac{1}{2}-x)\,y\,(\tfrac{1}{2}-z) \quad (\tfrac{1}{2}-x)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,z$$

Réponse : P - nnn

5°) Même travail pour le groupe holoèdre orthorhombique dont les huit points homologues correspondants sont :

$$x\,y\,z \quad \bar{x}\,\bar{y}\,z \quad (\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,\bar{z} \quad (\tfrac{1}{2}-x)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,\bar{z}$$

$$\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z} \quad x\,y\,\bar{z} \quad (\tfrac{1}{2}-x)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,z \quad (\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,z$$

Réponse : P - ban

6°) Même travail pour le groupe holoèdre orthorhombique dont les seize points homologues correspondants sont :

$$(\pm)\,x\,y\,z \quad (\pm)\,x\,\bar{y}\,\bar{z} \quad (\pm)\,x\,(\tfrac{1}{2}-y)\,(\tfrac{1}{2}+z) \quad (\pm)\,x\,(\tfrac{1}{2}-y)\,(\tfrac{1}{2}+z) \quad (\pm)\,x\,(\tfrac{1}{2}+y)\,(\tfrac{1}{2}-z)^{*}$$

$$(\pm)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,z \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,\bar{z} \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,\bar{y}\,(\tfrac{1}{2}+z)$$

$$(\pm)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,y\,(\tfrac{1}{2}-z)$$

Réponse : C - mca

* $(\pm)\,x\,\bar{y}\,\bar{z} \rightarrow x\,\bar{y}\,\bar{z}$ et $\bar{x}\,y\,z$; $(\pm)\,x\left(\tfrac{1}{2}-y\right)\left(\tfrac{1}{2}+z\right) \rightarrow x\left(\tfrac{1}{2}-y\right)\left(\tfrac{1}{2}+z\right)$ et $\bar{x}\left(\tfrac{1}{2}+y\right)\left(\tfrac{1}{2}-z\right)$ etc...

7°) Même travail pour le groupe holoèdre orthorhombique dont les seize points homologues correspondants sont :

$$(\pm)\,x\,y\,z \quad (\pm)\,x\,\bar{y}\,(\tfrac{1}{2}-z) \;\Big|\; (\pm)\,(\tfrac{1}{2}-x)\,y\,\bar{z} \quad (\pm)\,\bar{x}\,(\tfrac{1}{2}-y)\,z$$

$$(\pm)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,(\tfrac{1}{2}+z) \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,\bar{z} \quad (\pm)\,\bar{x}\,(\tfrac{1}{2}+y)\,(\tfrac{1}{2}-z)$$

$$(\pm)\,(\tfrac{1}{2}-x)\,\bar{y}\,(\tfrac{1}{2}+z)$$

Réponse : I - bca

8°) Même travail pour le groupe holoèdre orthorhombique dont les trente deux points homologues correspondants sont :

$$(\pm)\,x\,y\,z \quad (\pm)\,x\,(\tfrac{1}{4}-y)\,(\tfrac{1}{4}-z) \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{4}-x)\,y\,(\tfrac{1}{4}-z) \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{4}-x)\,(\tfrac{1}{4}-y)\,z$$

$$(\pm)\,x\,(\tfrac{1}{2}+y)\,(\tfrac{1}{2}+z) \quad (\pm)\,x\,(\tfrac{3}{4}-y)\,(\tfrac{3}{4}-z) \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{4}-x)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,(\tfrac{3}{4}-z)$$

$$(\pm)\,(\tfrac{1}{4}-x)\,(\tfrac{3}{4}-y)\,(\tfrac{1}{2}+z)$$

$$(\pm)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,y\,(\tfrac{1}{2}+z) \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{4}-y)\,(\tfrac{3}{4}-z) \quad (\pm)\,(\tfrac{3}{4}-x)\,(\tfrac{1}{4}-y)\,(\tfrac{1}{2}+z)$$

$$(\pm)\,(\tfrac{3}{4}-x)\,y\,(\tfrac{3}{4}-z)$$

$$(\pm)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,z \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{4}-y)\,(\tfrac{1}{2}-z) \quad (\pm)\,(\tfrac{3}{4}-x)\,(\tfrac{3}{4}-y)\,z$$

$$(\pm)\,(\tfrac{3}{4}-x)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,(\tfrac{1}{4}-z)$$

Réponse : F - ddd

9°) Même travail pour le groupe quadratique holoèdre dont les seize points homologues correspondants sont :

$$(\pm)\,x\,y\,z \quad (\pm)\,x\,y\,\bar{z} \quad (\pm)\,y\,\bar{x}\,z \quad (\pm)\,y\,\bar{x}\,\bar{z}$$

$$(\pm)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,z \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,\bar{z} \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,z \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{2}+y)\,(\tfrac{1}{2}+x)\,\bar{z}$$

Réponse : P - 4/mbm

10°) Même travail pour le groupe quadratique holoèdre dont les seize points homologues correspondants sont :

$$(\pm)\,x\,y\,z \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{2}-x)\,y\,z \quad (\pm)\,x\,(\tfrac{1}{2}-y)\,z \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{2}-x)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,z$$

$$(\pm)\,y\,x\,(\tfrac{1}{2}+z) \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,x\,(\tfrac{1}{2}+z) \;\Big|\; (\pm)\,y\,(\tfrac{1}{2}-x)\,(\tfrac{1}{2}+z) \quad (\pm)\,(\tfrac{1}{2}-y)\,(\tfrac{1}{2}-x)\,(\tfrac{1}{2}+z)$$

Réponse : $P - 4_2/nmc$

11°) Même travail pour le groupe quadratique holoèdre dont les trente deux points homologues correspondants sont :

$$(\pm)\ x\ y\ z \qquad (\pm)\ x\ (\tfrac{1}{2}-y)\ z \qquad (\pm)\ (\tfrac{1}{4}+y)\ (\tfrac{1}{4}+x)\ (\tfrac{3}{4}+z) \qquad (\pm)\ (\tfrac{1}{4}+y)\ (\tfrac{1}{4}-x)\ (\tfrac{3}{4}+z)$$

$$(\pm)\ \bar{x}\ y\ z \qquad (\pm)\ \bar{x}\ (\tfrac{1}{2}-y)\ z \qquad (\pm)\ (\tfrac{3}{4}-y)\ (\tfrac{1}{4}+x)\ (\tfrac{3}{4}+z) \qquad (\pm)\ (\tfrac{3}{4}-y)\ (\tfrac{1}{4}-x)\ (\tfrac{3}{4}+z)$$

$$(\pm)\ (\tfrac{1}{2}+x)\ (\tfrac{1}{2}+y)\ (\tfrac{1}{2}+z)\ (\pm)\ (\tfrac{1}{2}+x)\ \bar{y}\ (\tfrac{1}{2}+z)\ (\pm)\ (\tfrac{3}{4}+y)\ (\tfrac{3}{4}+x)\ (\tfrac{1}{4}+z)\ (\pm)\ (\tfrac{3}{4}+y)\ (\tfrac{3}{4}-x)\ (\tfrac{1}{4}+z)$$

$$(\pm)\ (\tfrac{1}{2}-z)\ (\tfrac{1}{2}+y)\ (\tfrac{1}{2}+z)\ (\pm)\ (\tfrac{1}{2}-x)\ \bar{y}\ (\tfrac{1}{2}+z)\ (\pm)\ (\tfrac{1}{4}-y)\ (\tfrac{3}{4}+x)\ (\tfrac{1}{4}+z)\ (\pm)\ (\tfrac{1}{4}-y)\ (\tfrac{3}{4}-x)\ (\tfrac{1}{4}+z)$$

Réponse : I - 4_1/amd

SEPTIÈME TYPE : GROUPES DE SCHŒNFLIES

1°) Etablir les positions respectives des éléments de symétrie du groupe caractérisé par :

- mode monoclinique simple (P)
- un seul système d'axes binaires hélicoïdaux (2_1)
- un seul système de miroirs perpendiculaires à ces axes hélicoïdaux (/m)
- (groupe P - 2_1/m)

2°) Même travail pour C - 2/m
3°) Même travail pour C - 2/c
4°) Même travail pour P - n n n
5°) Même travail pour P - b a n
6°) Même travail pour C - m c a
7°) Même travail pour I - b c a
8°) Même travail pour F - d d d
9°) Même travail pour P - 4/m b m
10°) Même travail pour P - 4_2/n m c
11°) Même travail pour I - 4_1/a m d

HUITIÈME TYPE : POINTS HOMOLOGUES

Etudier les figures 84 et suivantes.

Placer un point de coordonnées x y z (en "position générale") et donner les coordonnées des points homologues.

On commencera par les groupes les moins symétriques.

NEUVIÈME TYPE : INTERPRÉTATION D'UNE STRUCTURE

1°) Structure de l'iode (fig.93) a = 7,25 Å b = 9,77 Å c = 4,776 Å

Calculer en fonction de a, b, c, u et v les distances interatomiques (1 intramoléculaire, les 12 plus faibles distances extramoléculaires). u = 0,117 v = 0,150

2°) Structure du sélénium (fig.91). a = 4,355 Å c = 4,949 Å

Calculer en fonction de a, c et u les distances interatomiques, intramoléculaires et les angles des liaisons correspondantes u = 0,217

Mêmes questions pour les quatre plus courtes liaisons extramoléculaires.

3°) Structure de l'arsenic (fig.90) a = 4,13 Å α = 54°10'

Calculer en fonction de a et u les trois distances intératomiques, intramoléculaires et les angles des liaisons correspondantes. u = 0,226

Même question pour les trois plus courtes liaisons extramoléculaires.

4°) Structure de la litharge (fig.101) a = 3,95 Å c = 4,99 Å u = 0,238

Mêmes questions.

5°) Structure de l'arsénolite (fig.104) a = 11,075 Å u = 0,105
As = u u u (u = 0,105) 0 = v 0 0 v = 0,21

Mêmes questions.

INDEX ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES

Deuxième partie

STRUCTURES CRISTALLINES

Composition - Impression
par les procédés
" TYME - OFFSET "

ACHEVÉ D'IMPRIMER
LE 5 JANVIER 1959
SUR LES PRESSES DE
J. & R. SENNAC
54, Fbg Montmartre, 54
PARIS (9e)

N° Dépôt légal Éditeur N° 800
N° Dépôt légal Imprimeur N° 8 671

IMPRIMÉ EN FRANCE


B.U. DE BORDEAUX
0DGO00000886